

**Akademie der Wissenschaften in Wien**  
**Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse**

**Monatshefte für Chemie**

und  
**verwandte Teile anderer Wissenschaften**

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften**

**45. Band, 1. und 2. Heft**

**(Mit 1 Textfigur)**

**(Ausgegeben am 19. September 1924)**

**Wien 1924**

**Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig**  
**Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien**

**Druck der Österreichischen Staatsdruckerei**

# Inhalt

	Seite
<b>Andreasch R., Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren.</b>	
II. Mitteilung . . . . .	1
<b>Andreasch R., Notiz zur Kenntnis der Parabansäuren . . . . .</b>	9
<b>Skrabal A. und Airoidi H., Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthyl- äthers . . . . .</b>	13
<b>Skrabal A. und Baltadschiewa M., Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoessigsäureäthyläthers . . . . .</b>	19
<b>Moser L. und Brukl A., Zur Kenntnis der festen Arsenhydride. (Mit 1 Text- figur) . . . . .</b>	25
<b>Skrabal A. und Matievic A., Die Dynamik des Malonsäureestergleichgewichtes</b>	39
<b>Flumiani G., Über ein Dimethyltetraoxyanthrachinon . . . . .</b>	43
<b>Lieb H. und Schwarzl D., Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz . . .</b>	51
<b>Feigl F. und Lederer A. F., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität. II. Mitteilung. 2. Über das Diphenylcarbazon und dessen Salze sowie über das vermeintliche Diphenylcarbodiazon . . . . .</b>	63
<b>Brunner K., Seeger W. und Dittrich St., Zur Kenntnis der Diacylamine. (I. Mitteilung) . . . . .</b>	69

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R., Kienzl H. und Markl R., Über die Elektrolyse geschmolzener  
Metallegierungen. III. Mitteilung. Die Elektrolyse von Blei-Cadmium und  
Blei-Natrium-Legierungen. (Mit 2 Textfiguren.)**
- Kremann R., Müller R. und Kienzl H., Über die Elektrolyse geschmolzener  
Metallegierungen. IV. Mitteilung. Die Elektrolyse von Quecksilber-Natrium-  
Legierungen. (Mit 11 Textfiguren.)**
- Kremann R., Müller R. und Ortner H., Über die Elektrolyse geschmolzener  
Metallegierungen. V. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des  
Quecksilbers mit Kalium, Calcium und Kadmium. (Mit 4 Textfiguren.)**
- Feigl F., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung  
und spezifischer Affinität. (I. Mitteilung.)**
- Skrabal A., Pfaff F. und Airoidi H., Zur Verseifung der Ketocarbonsäureester.**
- Weiß R. und Freund E., Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen  
auf Phthalonitril. (I. Mitteilung.)**
- Weissenberger G. und Piatti L., Über die Molekülverbindungen der Phenole.  
I. Das Verhalten der Kresole gegen Alkohol, Äther und Aceton. (Mit  
6 Textfiguren.)**
- Reinitzer F., Untersuchungen über das Olivenharz.**
- Weiß R. und Korczyn J., Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne mit-  
einander verbunden sind. I. Trimethylentriphenylmethantriketon.**
- Zinke A. und Hanselmayer F., Untersuchungen über Perylen und seine  
Derivate. VI. Mitteilung.**



# Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren

## II. Mitteilung

Von

Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium der Bundeshandelsakademie in Graz

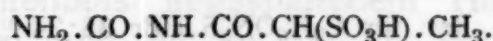
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Im Anschluß an meine frühere Arbeit<sup>1</sup> über diesen Gegenstand habe ich noch mitzuteilen, daß ich das carbamidsulfoessigsäure Barium durch langsame Krystallisation in zentimeterlangen, längsgestreiften Nadeln erhalten habe, die Seidenglanz aufweisen. Sie krystallisieren mit 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse. 0.1743 g Substanz verloren bei 120° 0.0122 g Wasser und gaben 0.0753 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. 7.00 % H<sub>2</sub>O, 25.42 % Ba. Ber. für (H<sub>2</sub>N.CO.NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O 6.73 % H<sub>2</sub>O, 25.63 % Ba.

### Carbamid- $\alpha$ -sulfopropionsäure.



Der zur Herstellung dieser Säure, beziehungsweise ihrer Salze notwendige  $\alpha$ -Brompropionylharnstoff wurde nach Heinrich Frerich's<sup>2</sup> durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionylbromid auf Harnstoff in ätherischer Suspension erhalten. Er zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den verlangten Schmelzpunkt von 162°. Der Harnstoff wurde mit etwa der eineinhalbfachen theoretischen Menge von in Wasser gelöstem Kaliumsulfid unter Zusatz von etwas Alkohol zur Erhöhung der Löslichkeit des Harnstoffes im Wasserbad erwärmt; übrigens zeigte sich schon beim Zusammenbringen der Komponenten deutliche Erwärmung infolge der Einwirkung. Nach etwa halbstündigem Digerieren wurde auf schwach geheiztem Wasserbade eingedampft, der größte Teil des Kaliumbromides durch Ausziehen mit Alkohol entfernt und der darin unlösliche Rest fraktioniert krystallisiert. Es konnte so das nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{KBr} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{CH}_3$  entstandene Kaliumsalz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in halbzentimeterlangen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden; dieselben sind auch in heißem Alkohol löslich; die Reaktion der wässerigen Lösung war neutral.

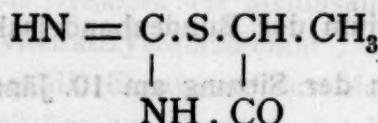
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 485 (1922).

<sup>2</sup> Archiv für Pharmazie, 241, 195 (1903).

Analyse. 0.1724 g Substanz verloren bei 110° 0.0174 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.058 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.1618 g gaben 0.0165 g H<sub>2</sub>O und 0.0544 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.2104 g gaben 22 cm<sup>3</sup> trockenen N bei 17° C und 738 mm Druck.

Gef. 10.09 % H<sub>2</sub>O, 15.10 % K; 10.20 % H<sub>2</sub>O, 15.09 % K; 11.78 % N.  
Ber. für H<sub>2</sub>N.CO.NH.CO.CH(SO<sub>3</sub>K).CH<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O 10.34 % H<sub>2</sub>O, 14.97 % K, 11.96 % N.

Wie die Carbamidsulfoessigsäure durch Oxydation von Thiohydantoin mittels Kaliumchlorat erhalten wird, mußte sich die Carbamidsulfopropionsäure durch Oxydation des Methylthiohydantoin der Formel



darstellen lassen. Das betreffende Methylthiohydantoin wurde von Dixon<sup>1</sup> aus Thioharnstoff und α-Chlorpropionsäureäthylester erhalten. Zur Darstellung benützte ich den leichter zugänglichen Brompropionsäureester.<sup>2</sup> 13 g desselben (theoretisch 12 g) wurden mit der äquimolekularen Menge Thioharnstoff (5 g) in konzentrierter alkoholischer Lösung am Wasserbad erwärmt, bis eine herausgenommene Probe von ammoniakalischer Silberlösung nicht mehr geschwärzt wurde. Beim Erkalten oder beim Einengen der Lösung erhält man kreide-weiße Warzen oder Krusten, welche das Bromhydrat des neugebildeten Körpers darstellen.

Analyse. 0.1758 g gaben 0.1559 g AgBr.

Gef. 28.21 % BrH. Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S.HBr 38.34 %.

Der Körper ist mit saurer Reaktion in Wasser löslich; die Ausbeute ist bei Verarbeitung der Mutterlauge fast quantitativ.

Durch vorsichtiges Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak oder Bicarbonat erhält man zunächst einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser feine Nadeln bildet, ganz vom Aussehen des gewöhnlichen Thiohydantoin. Der Schmelzpunkt liegt in Übereinstimmung mit Dixon bei 205 bis 206°. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, leicht werden sie in der Siedehitze aufgenommen, worauf sie in zu Drusen vereinigten Nadeln anschießen. In Aceton ist das Thiohydantoin wenig löslich, doch wird es selbst von siedendem Petroläther etwas aufgenommen. Wird eine Probe mit Lauge kurze Zeit gekocht, darauf angesäuert, mit 1 Tropfen verdünnten Eisenchlorid versetzt und mit Ammoniak übersättigt, so tritt die braunrote Färbung der α-Thiomilchsäure ein, die beim Umschütteln durch Sauerstoffabsorption noch dunkler wird.

Einige Gramme des Methylthiohydantoin wurden in Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung auf etwa 50 bis 60° erwärmt und fein

<sup>1</sup> Proc. chem. Soc., 123, 115.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 99 (1897).



gepulvertes Kaliumchlorat (1 Mol. entsprechend) in kleinen Anteilen im Verlauf einer halben Stunde unter fleißigem Umschütteln eingetragen. Beim Erkalten fiel ein schwerer krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurde. Es wurden so kleine, aus Nadeln bestehende Rosetten erhalten, deren Analyse die für carbamidsulfopropionsaures Kalium stimmenden Zahlen ergab, doch enthielten die Krystalle diesmal kein Krystallwasser.

Analyse. 0.1567 g Substanz verloren bei 120° nichts an Gewicht und gaben 0.0576 g  $K_2SO_4$ ; 0.149 g gaben 0.0551 g  $K_2SO_4$ ; 0.2204 g gaben 24 cm<sup>3</sup> trockenen N bei 17° C. und 748 mm Druck.

Gef. 16.50, 16.60 % K; 12.07 % N. Ber. 16.69 % K, 11.96 % N.

Um möglicherweise zur freien Säure zu gelangen, wurde ein zweiter Oxydationsversuch mit Bromwasser vorgenommen.

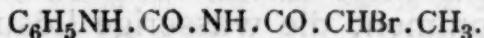
Es wurde dazu das Bromhydrat des Methylthiohydantoin in viel Wasser gelöst und in die etwa 60° warme Lösung die 3 Mol. Brom (gleich 3 Atomen Sauerstoff) entsprechende Menge Brom unter Umschütteln eingetragen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde die Lösung bei niedriger Temperatur zur Vertreibung des Bromwasserstoffes eingeengt, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Barium unter Erwärmen neutralisiert, wobei ziemlich viel schwefelsaures Barium ausfiel, und die Lösung verdampft; der strahlig erstarrte Rückstand wurde zunächst zur Entfernung von allenfalls abgespaltenem Harnstoff mit starkem Alkohol ausgezogen und das in Alkohol unlösliche Barytsalz aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden feine Schuppen und Krusten erhalten, die Schwefel enthielten, aber stickstofffrei waren. Die Analyse bewies, daß  $\alpha$ -sulfopropionsaures Barium vorlag.

Analyse. 0.1924 g verloren bei 120° 0.0162 g Wasser und gaben 0.1413 g  $BaSO_4$ ; 0.1706 g gaben 0.0142 g Wasser und 0.126 g  $BaSO_4$ .

Gef. 8.42, 8.43 %  $H_2O$ ; 43.22, 43.46 % Ba. Ber. für  $C_3H_4O_5SBa + 1\frac{1}{2} H_2O$  8.54 %  $H_2O$ , 43.40 % Ba.

Es wurde also die vermutlich zuerst entstandene Carbamid-sulfopropionsäure durch Hydrolyse während des Eindampfens in Harnstoff und Sulfopropionsäure gespalten, welche letztere als Barytsalz isoliert wurde. In obigem Alkoholauszug ließ sich leicht Harnstoff nachweisen.

#### $\alpha$ -Brompropionylphenylharnstoff.



Der zur weiteren Untersuchung notwendige  $\alpha$ -Brompropionylphenylharnstoff wurde durch Erhitzen von gut getrocknetem, feingepulvertem Phenylharnstoff mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge von Brompropionylbromid am Rückflußkühler im Paraffinbad hergestellt, nachdem sich gezeigt hatte, daß im Wasserbad keine Einwirkung erfolgte. Das Thermometer zeigte anfangs 135°, später

wurde bis zum Siedepunkt des Brompropionylbromids (155°) gegangen. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung wurde der harzartige Kolbeninhalt unter Zuhilfenahme von Tierkohle zweimal als Alkohol umkrystallisiert und bildete dann ein schimmerndes weißes Pulver, das unter dem Mikroskope dünne Tafeln darstellt, welche häufig kammartig gezähnt sind; Schmelzpunkt 162°. Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslicher in siedendem; beim raschen Abkühlen wird die Lösung zunächst milchig, um dann sofort zu krystallisieren. Beim langsamen Abkühlen wurden auch derbere Nadeln erhalten. Außer in Alkohol löst sich die Substanz auch ziemlich leicht in Äther, Aceton und Eisessig, etwas weniger in Petroläther. Beim Verdünnen der Aceton- und Eisessiglösungen mit Wasser tritt wieder die milchige Trübung auf, die sich rasch in einen Krystallbrei verwandelt.

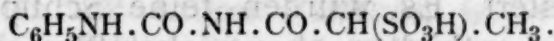
Die Analyse ergab die für  $\alpha$ -Brompropionylphenylharnstoff erforderlichen Zahlen; höchstwahrscheinlich kommt ihm die symmetrische Struktur zu.

Analyse. 0.1777 g gaben 0.123 g AgBr; 0.1447 g gaben 0.1002 g AgBr; 0.230 g gaben 22 cm<sup>3</sup> N bei 20° C. und 720 mm Druck.

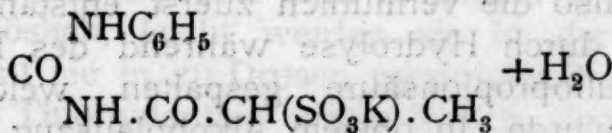
Gef. 29.60, 29.49 % Br; 10.50 % N. Ber. 29.48 % Br; 10.34 % N.

Die Substanz wirkt schwach hautreizend, wie dies auch Frerichs bei verschiedenen anderen Harnstoffderivaten der Halogenfettsäuren beobachtet hatte.

#### Phenylcarbamid- $\alpha$ -sulfopropionsäure.



Beim Erwärmen des Brompropionylphenylharnstoffes mit einer wässrigen Lösung der 1 Mol. entsprechenden Menge neutralen Kaliumsulfites unter Zusatz von etwas Alkohol erfolgt alsbald der Umtausch des Bromatoms gegen die Sulfogruppe. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch fraktionierte Krystallisation das Kaliumsalz der Phenylcarbamidsulfopropionsäure

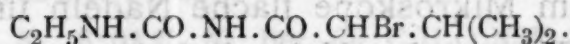


abscheiden. Dasselbe bildet feine Nadeln oder lockere, aus größeren Krystallen zusammengesetzte Krusten, die bereits in kaltem Wasser leicht löslich sind, ebenso werden sie von Alkohol besonders in der Siedehitze aufgenommen; die wässrige Lösung reagiert neutral.

Analyse. 0.1938 g verloren bei 100° 0.0104 g Wasser; 0.1335 g verloren 0.0075 g Wasser und gaben 0.0357 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.158 g trockene Substanz gaben 0.223 g CO<sub>2</sub> und 0.0522 g H<sub>2</sub>O; 0.1694 g trockene Substanz gaben 14.2 cm<sup>3</sup> trockenen N bei 25° C. und 736 mm Druck.

Gef. 5.37, 5.62 % H<sub>2</sub>O; 38.49 % C; 3.70 % H; 9.07 % N; 12.00 % K. Ber. 5.49 % H<sub>2</sub>O, 38.69 % C, 3.57 % H, 9.03 % N, 11.91 % K.



**$\alpha$ -Bromisovaleryläthylharnstoff, Äthylbromural.**

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisovalerylchlorid und getrocknetem Äthylharnstoff in ungefähr äquivalenten Mengen im Wasserbad unter Rückfluß erhalten; dabei löst sich der Harnstoff alsbald auf, worauf die Masse Salzsäure zu entwickeln beginnt. Am Ende des Kühlers bringt man am besten einen mit Schwefelsäure gefüllten Tropfenzähler an. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, behandelt man die Schmelze mit Wasser, wodurch sie teigig wird und stumpft die freie Säure durch Natriumcarbonat ab, wie dies für die Darstellung des »Bromurals« vorgeschrieben ist.<sup>1</sup> Das Ungelöste wird von der wässrigen Salzlösung getrennt und aus kochendem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Der Bromvaleryläthylharnstoff bildet danach ein schimmerndes weißes Krystallpulver von dem Aussehen des Bromurals, unter dem Mikroskop erkennt man flache, längsgestreifte Nadeln, die vielfach durchkreuzt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Der Harnstoff ist außer in heißem Wasser und Alkohol auch in Äther, Aceton und Eisessig leicht löslich; kaltes Wasser nimmt nur wenig davon auf (1:600). Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Verbindung zunächst unter demselben, um sich dann zu lösen; schon wenige Grade unter dem Kochpunkte scheidet sie sich bereits wieder ab, und zwar zunächst in Schollen und Häuten auf der Oberfläche.

Analyse. 0.180 g Substanz gaben 0.0598 g AgBr.

Gef. 31.66 % Br. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  31.88 % Br.

Es wurde nun versucht, in der Verbindung durch Kochen mit Kaliumsulfatlösung das Brom durch die Sulfogruppe zu ersetzen. Da der Harnstoff auch in siedendem Wasser nicht allzuleicht löslich ist, so blieb ein Teil desselben ungelöst. Als dieser Anteil auch nach längerem Kochen nicht mehr verschwand, wurde derselbe in der Kälte abfiltriert und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich als bromfrei und war sonach wohl Isovaleryläthylharnstoff, der durch die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure entstanden war. Es ergaben sich somit beim Äthylbromural ähnliche Verhältnisse, wie ich sie früher beim Bromural gefunden habe.<sup>2</sup>

Analyse. 0.316 g gaben 0.2684 g  $\text{CO}_2$  und 0.1118 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. 55.60 % C, 9.51 % H. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  55.78 % C, 9.37 % H.

Der Isovaleryläthylharnstoff ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in Äther, Aceton und Eisessig; der

<sup>1</sup> Deutsches Reichspatent Nr. 185.962 der Firma Knoll u. Co., Ludwigs-  
hafen a. Rh.: Friedländer Tierfarbstoffe, 8, 1217 (1907).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 483 (1922).

Schmelzpunkt liegt bei 120°. Er stellt ein weißes, schimmerndes Pulver dar, das unter dem Mikroskope flache Nadeln und Blättchen zeigt.

Aus dem Filtrate des Valeryläthylharnstoffes ließ sich das gesuchte äthylcarbaminsulfopropionsaure Kalium leider nicht isolieren; es scheint, daß bei den kohlenstoffreicheren gebromten Harnstoffen das Brom leichter durch Wasserstoff als durch die Sulfogruppe ersetzt wird.

Ebenso erfolglos waren Bemühungen, im Adalin, dem gebromten Diäthylacetylharnstoff, das Brom durch die Sulfogruppe zu ersetzen; beim Erwärmen mit der Kaliumsulfidlösung zeigten sich dieselben Erscheinungen wie beim Äthylbromural. Der abfiltrierte Niederschlag ergab nach dem Umkrystallisieren feine Nadeln, welche bei 206° (unkorrigiert) schmolzen und bromfrei waren. Es handelt sich dabei wohl um den von Emil Fischer und Alfred Diltthey<sup>1</sup> aus Diäthyl-essigsäure und Harnstoff durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid dargestellten Diäthylacetylharnstoff  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , für den der korrigierte Schmelzpunkt 207·5° angegeben wird.

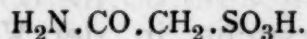
Analyse. 0·153 g gaben 0·299 g  $\text{CO}_2$  und 0·125 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. 53·29 % C, 9·14 % H. Ber. 53·13 % C, 8·92 % H.

Der Diäthylacetylharnstoff ist auch in Alkohol und Eisessig, etwas weniger in Äther und Aceton in der Kälte löslich.

Versuche aus Chloracetylchlorid und Biuret ein Chloracetylbiuret herzustellen, blieben erfolglos.

#### Acetamidsulfosäure.



Kaliumsalz. Wie in den Halogenderivaten der acylierten Harnstoffe, läßt sich auch in den Halogensäureamiden das Halogen leicht durch die Sulfogruppe ersetzen. Wird z. B. Chloracetamid mit einem kleinen Überschuß von Kaliumsulfid in wässriger Lösung zusammengebracht, so merkt man bereits an der Erwärmung, daß eine Einwirkung stattfindet; nach kurzem Erhitzen im Wasserbad ist die Umsetzung beendet. Durch fraktionierte Krystallisation kann die neue Verbindung, die nach dem Schema  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{KCl} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$  entstanden ist, leicht vom gebildeten Kaliumchlorid und durch Oxydation des Sulfits entstandenem Kaliumsulfat abgetrennt werden. Das Salz bildet große tafelförmige oder säulenartige, wasserhelle Krystalle, die bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung oft mehrere Gramm schwer werden. In Alkohol ist das Salz nicht löslich, seine konzentrierte wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkohol sofort in feinen mikroskopischen, zu Sternen verwachsenen Nadeln gefällt. Mit Schwermetallen gibt die Lösung keine Niederschläge. Das Salz ist krystallwasserfrei und verliert bei 120° nicht an Gewicht.

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 335, 365 (1904).



Analyse. 0.1848 g Substanz gaben 0.0906 g  $K_2SO_4$ ; 0.3122 g gaben 22.8 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 732 mm Druck.

Gef. 22.00 % K, 8.02 % N. Ber. für  $C_2H_4O_4NSK$  22.06 % K, 7.91 % N.

Es wurde in verschiedener Weise versucht, an das acetamid-sulfosaure Kalium Cyansäure anzulagern, um so zum carbamid-sulfoessigsäurem Kalium zu gelangen:  $H_2N.CO.CH_2.SO_3K + CNOH = H_2N.CO.NH.CO.CH_2.SO_3K$ . So wurde die konzentrierte Lösung des Salzes mit KCNO versetzt und verdünnte Essigsäure zutropfen gelassen, oder die Lösung mit salpetersaurem Harnstoff gekocht oder endlich das feste Salz mit Harnstoff zusammengeschmolzen; in jedem Falle wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Natriumsalz. Wird das Chloracetamid auf die äquivalente Menge von Natriumsulfit in ziemlich konzentrierter Lösung einwirken gelassen, so kann leicht das Natriumsalz der Acetamidsulfosäure erhalten werden. Dasselbe besitzt ebenfalls große Krystallisationsfähigkeit und bildet dicke, sechsseitige, lebhaft glänzende, wasserhelle Tafeln oder flächenreichere, körnige Krystalle, ist in Wasser leicht löslich, aber doch schwerer als Kochsalz, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol in mikroskopischen, dicken Nadeln, die oft morgensternartig vereinigt sind, gefällt. Das Salz enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Analyse. 0.190 g gaben 0.0834 g  $Na_2SO_4$ .

Gef. 14.17 % Na. Ber. für  $C_2H_4O_4NSNa$  14.28 % Na.

Ammonsalz. Das in analoger Weise hergestellte Ammoniumsalz bildet ebenfalls dicke Tafeln, die oft einen Flächenraum von 2 cm<sup>2</sup> erreichen; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung wird aber von Alkohol nicht gefällt.

Analyse. 0.1917 g gaben 0.270 g Platinsalmiak.

Gef. 11.45 %  $NH_4$ . Ber. 11.55 %  $NH_4$ .

Die Sulfosäure eines substituierten Acetamides, des Acetanilids, ist bereits in Gestalt ihres Natriumsalzes durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Chloracetanilid dargestellt worden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Deutsches Reichspatent Nr. 79.174; Friedländer Tierfarbstoffe, 4, 1154.

Analysen: 0.1875 g Substanz gaben 0.9800 g  $\text{CO}_2$  und 0.4122 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Cal. 32.00% C, 8.00% N, 59.00% H. Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ : 32.00% C, 7.61% N.

Es wurde in verschiedener Weise versucht, an das Acetamid-  
substituierte Kalium Cyanursäure anzulagern, um so zum Carbamid-  
substituierten Kalium zu gelangen:  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{K} +$   
 $+ \text{CNOH} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ . So wurde die konzentrierte  
Lösung des Salzes mit  $\text{KCN}$  versetzt und verdünnte Essigsäure  
zutropfen gelassen, oder die Lösung mit salpetersaurem Hamstoff  
gekocht oder endlich das feste Salz mit Hamstoff zusammen-  
geschmolzen; in jedem Falle wurde das Ausgangsmaterial unverändert  
zurück erhalten.

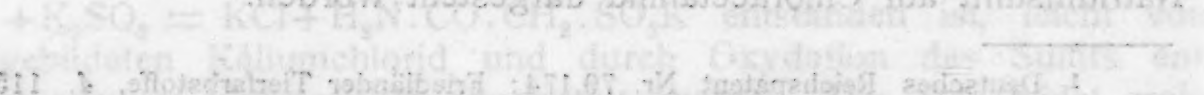
Natriumsalz. Wird das Chloracetamid auf die äquivalente  
Menge von Natriumsulfat in ziemlich konzentrierter Lösung einwirken  
gelassen, so kann leicht das Natriumsalz der Acetamidessigsäure  
erhalten werden. Dasselbe besitzt ebenfalls große Kristallisations-  
fähigkeit und bildet dicke, sechsseitige, lebhaft glänzende, wasser-  
helle Tafeln oder flächenreiche, kömige Kristalle, ist in Wasser  
leicht löslich, aber doch schwerer als Kochsalz, unlöslich in Alkohol.  
Die wässrige Lösung wird durch Alkohol in mikroskopischen,  
dicken Nadeln, die oft mangansteinartig vereinigt sind, gefällt. Das  
Salz enthält ebenfalls kein Kristallwasser, ist in reinem Zustande

Analysen: 0.100 g Substanz gaben 0.0834 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
Cal. 14.17% Na. Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ : 14.28% Na.

Ammoniumsulfat. Das in analoger Weise hergestellte Ammonium-  
salz bildet ebenfalls dicke Tafeln, die oft einen Flächenraum von  
2 cm<sup>2</sup> erreichen; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung  
wird aber von Alkohol nicht gefällt, in hiesiger Hinsicht also

Analysen: 0.1017 g Substanz gaben 0.0707 g  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ .  
Cal. 11.45% N. Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4\text{SO}_4$ : 11.55% N.

Die Salzsäure eines substituierten Acetamids, des Acetanilids,  
ist bereits in Gestalt ihres Natriumsalzes durch Einwirkung von  
Natriumsulfat auf Chloracetamid dargestellt worden:



Das Natriumsalz des Acetanilids,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ , ist ein  
weißes, kristallines Pulver, das in Wasser leicht löslich ist, in  
Alkohol dagegen unlöslich. Es bildet kleine, sechsseitige  
Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässrige  
Lösung wird durch Alkohol in mikroskopischen, dicken  
Nadeln gefällt, die oft mangansteinartig vereinigt sind.



## Notiz zur Kenntnis der Parabansäuren

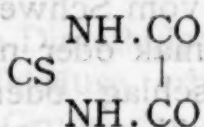
Von

Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium der Bundeshandelsakademie in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Bei der Durchmusterung alter Laboratoriumspräparate fiel mir ein Körper in die Hände, der durch Einwirkung von Cyangas auf Thioharnstoff und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure entstanden war und dunkelbraune, bronzeglänzende Schuppen darstellte. Es sollte sich dabei wohl um die Thioparabansäure



handeln, die erst in jüngster Zeit von H. Biltz und E. Topp<sup>1</sup> durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Thioharnstoff dargestellt worden ist. Der seinerzeit von Michaelis<sup>2</sup> aus Thioharnstoff und Oxalsäureester mit Hilfe von Natriumäthylat erhaltene Körper erwies sich nach diesen Autoren als die bereits von v. Nencki<sup>3</sup> aufgefundene Verbindung von Thioharnstoff und Oxalsäureäthylester.

Obige Schuppen wurden aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und bildeten dann hochgelbe Blättchen und Flimmer, die nach dem Trocknen fast das Aussehen von Bleijodid darboten; sie schmolzen unscharf bei 142 bis 146°. Die Substanz wurde von neuem in oben beschriebener Weise dargestellt, wobei sich zeigte, daß es gar nicht der Einwirkung von Salzsäure bedurfte, um einen Körper mit den gleichen Eigenschaften zu erhalten. Da aber die Analysenzahlen zu keiner einfachen Formel, vor allem nicht zu der einer Thioparabansäure führten, wurde die Substanz wiederholt aus Wasser oder Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Dabei nahm die goldgelbe Farbe der Lösungen sichtlich ab, an Stelle der Schuppen wurden lange weiße Nadeln erhalten, die endlich nach nochmaligem Umkrystallisieren den bekannten dicken Tafeln des Thioharnstoffes Platz machten. Der Schmelzpunkt war jetzt auch der des Thioharnstoffes, 149°. Es zeigte sich demnach, daß das Cyangas gar nicht auf das Ausgangsmaterial eingewirkt hatte und nur irgendeine aus dem Cyan entstandene Verunreinigung — die mit Cyan behandelten Lösungen färbten sich tiefbraun und schieden humose amorphe

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 46, 1387 (1913).

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, [2], 49, 35 (1894).

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 780 (1874).

Niederschläge ab — die merkwürdige Krystallisation und Farbe des Thioharnstoffes hervorgerufen hatte. Die Analyse ergab jetzt auch die für Thioharnstoff erforderlichen Werte.

Analyse. 0.151 g gaben 0.0863 g  $\text{CO}_2$  und 0.0715 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0.146 g gaben 48.1 cm<sup>3</sup> trockenen N bei 17° und 734 mm Druck; 0.132 g gaben 0.0942 g  $\text{BaSO}_4$ .

Gef. 15.59 % C, 5.30 % H, 36.90 % N, 42.00 % S. Ber. 15.77 % C, 5.28 % H, 36.82 % N, 42.12 % S.

Thioharnstoff wird bekanntlich von gelben Quecksilberoxyd oder Silberoxyd in Cyanamid verwandelt; ebenso wirkt ammoniakalische Silbernitratlösung. Man kann dies Verhalten zum Nachweis von Thioharnstoff verwenden. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im Überschusse, wodurch sofort die Abscheidung von Schwefelsilber und auch von Cyanamidsilber erfolgt; um letzteres zu lösen, fügt man verdünnte Salpetersäure hinzu, filtriert vom Schwefelsilber ab und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak oder noch besser, überschichtet es damit; der eigelbe Niederschlag oder eine gelbe Zone an der Berührungsfläche beider Schichten zeigte die Anwesenheit von Cyanamid und somit von Thioharnstoff an. Auch die oben erwähnten gelben Schuppen gaben diese Reaktion.

Es zeigte sich mithin, daß der Weg, der sich zur Herstellung von zahlreichen einfach und doppelt substituierten Parabansäuren als gangbar erwies, für den nicht substituierten Thioharnstoff nicht zum Ziele führt.

Versuche, an Acetylthioharnstoff Cyangas anzulagern, um so zu einer acetylierten Thioparabansäure zu gelangen, verliefen negativ. Mit Chloressigsäure gibt Acetylthioharnstoff nach längerem Erwärmen in wässriger Lösung bis zum Verschwinden der Schwärzung von ammoniakalischer Silbernitratlösung und darauf folgendem vorsichtigen Zusatze von Ammoniak oder Sodalösung gewöhnliches Thiohydantoin.

Analyse. 0.1273 g gaben 0.1447 g  $\text{CO}_2$  und 0.0365 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. 31.00 % C, 3.21 % H. Ber. 31.01 %, 3.47 % H.

Es wird also kein Acetylthiohydantoin gebildet, sondern der Essigsäurerest bei der Umsetzung, wohl durch den Einfluß der freiwerdenden Salzsäure, abgespalten.

Auch die Behandlung von Harnstoff, Methyl- und Phenylharnstoff mit Cyangas in alkoholischer Lösung führte nicht zur Bildung von Additionsprodukten, es wurde vielmehr das Ausgangsmateriale stets unverändert zurück erhalten.

### Äthylparabansäure.

Vor Jahren<sup>1</sup> beschrieb ich die Darstellung der Äthylthioparabansäure durch die Einwirkung von Cyangas auf Äthylthioharnstoff und Behandlung des gebildeten »Cyanides« mit Salzsäure; aus diesem Körper konnte durch Entschwefeln mit Silbernitratlösung Äthylparabansäure erhalten werden.

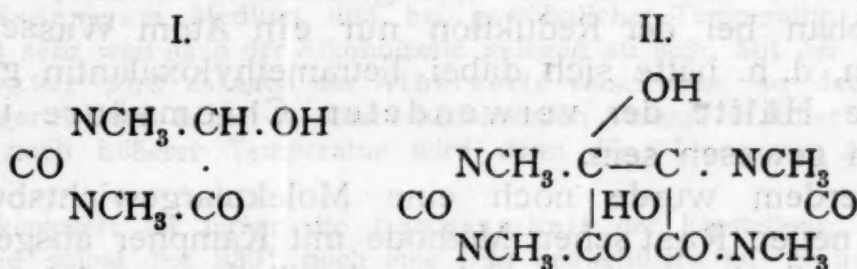
<sup>1</sup> Studienprogramm der Staatsoberrealschule Währing-Wien, 1899; Chem. Zentralblatt, 1899, II, 805.



H. Biltz und E. Topp<sup>1</sup> haben beim Abbau von Äthylharnsäureglykol ebenfalls Äthylparabansäure erhalten, die aber einen anderen Schmelzpunkt aufwies, weshalb sie annehmen, daß mein durch obige Reaktionen erhaltener Körper keine Äthylparabansäure sei. Ich habe deshalb mein Originalpräparat nochmals untersucht. Es stellte durchkreuzte Nadeln dar, die in kaltem Wasser mäßig löslich waren und bei 125° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den von Biltz und Topp angegebenen Schmelzpunkt von 127 bis 128°. Ich habe seinerzeit einen Schmelzpunkt von 45° angegeben; offenbar liegt hier ein Schreib- oder Druckfehler vor. Jedenfalls hat die durch Entschwefelung von Äthylthioparabansäure die von Biltz und Topp für ihre synthetisch dargestellte Äthylparabansäure angegebenen Eigenschaften.

### Glyoxyldimethylharnstoff oder 5-Oxy-1,3-dimethylhydantoin.

Durch Reduktion von Dimethylparabansäure oder Cholestrophan mittels Zink und Schwefelsäure erhielt ich<sup>2</sup> seinerzeit eine Verbindung, welcher ich auf Grund der Analyse und der Alkalispaltung die Formel eines dimethylierten Glyoxylharnstoffes (I)



zuerteilte. Diese Verbindung wurde in jüngster Zeit von H. Biltz und D. Heidrich<sup>3</sup> abermals untersucht und konnten diese Autoren meine Versuchsergebnisse bestätigen; sie haben auch den zweiten Namen für die Verbindung in Vorschlag gebracht. Als ich den Körper zwecks Untersuchung seiner pharmakologischen Eigenschaften wieder in die Hände bekam, sind mir doch Zweifel gekommen, ob dem Körper nicht die Formel eines Tetramethyloxalantins (II) zukommen könne. Von vornherein ließ sich dies eher erwarten, da die Parabansäure bei der Reduktion mittels Zink und Salzsäure in Oxalantin übergeht. Eine Entscheidung konnte natürlich durch die Elementaranalyse getroffen werden, da der Glyoxyldimethylharnstoff 5.6% H verlangt, das Tetramethyloxalantin aber nur 4.93%.<sup>4</sup> Bedenkt man aber, daß die Substanz recht hygroskopisch und schwer vollkommen trocken zu erhalten ist, so gewähren die Analysenzahlen doch eine gewisse Unsicherheit. Ich habe seinerzeit in zwei Analysen die Werte 5.85 und 5.73% für den Wasserstoff

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 46, 1387 (1913).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 23 (1882).

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 54, 1829 (1921).

<sup>4</sup> Die Zahlen sind für 0 = 16 umgerechnet.

erhalten, während Biltz und Heidrich sich nur mit einer Stickstoffbestimmung begnügten. Diese Zahlen sprechen natürlich für die erstere Formel; bei den anderen Elementen sind die Differenzen noch weniger ausgesprochen.

Ich habe auf einem anderen Weg eine Entscheidung zu treffen gesucht. Der Glyoxyldimethylharnstoff wird, wie ich schon in der zitierten Abhandlung angegeben, beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure leicht zu Cholestrophan zurückoxydiert. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß Cholestrophan selbst bei längerem Erwärmen mit der Chromsäuremischung nicht angegriffen wird, wurde 1 g Cholestrophan genau abgewogen, im Kölbchen mit Zink und Schwefelsäure reduziert und die filtrierte Lösung des Glyoxyldimethylharnstoffes ohne eine Abscheidung des Zinks vorzunehmen, mit der für die Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff berechneten Menge Bichromat und etwas Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Bald trat Verfärbung ein und über Nacht hatte die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen, während sie durch ausgeschiedenes Cholestrophan zu einem dünnen Brei erstarrt war. Nach Absaugen des Cholestrophans konnte im Filtrate durch Jodkalium keine Chromsäure nachgewiesen werden; hätte das Cholestrophan bei der Reduktion nur ein Atom Wasserstoff aufgenommen, d. h. hätte sich dabei Tetramethyloxalantin gebildet, so müßte die Hälfte der verwendeten Chromsäure im Filtrate vorhanden gewesen sein.

Außerdem wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der neuen Rast'schen Methode mit Kampher ausgeführt.

Dazu diente ein durch Vakuumdestillation gereinigtes Präparat von Glyoxyldimethylharnstoff, das dann noch aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es bildete mehrere zentimeterlange, dicke, längsgestreifte Prismen. Beim Zusammenschmelzen mit der etwa 20fachen Menge Kampher zeigte sich, daß der Glyoxyldimethylharnstoff im geschmolzenen Kampher als eine kleine Kugel am Boden herumschwamm, ohne sich zu lösen. Erst nach ein paar Minuten langem stärkeren Erwärmen löste sich die Kugel unter schwachen Spratzen auf; offenbar handelte es sich um die Entfernung kleiner Wassermengen.

#### Molekulargewichtsbestimmung.

Abgewogene Substanz	Kampher	beobachtetes $\Delta$	Molekulargewicht		
			gef.	ber. für $C_5H_8O_3N_2$	ber. für $C_{10}H_{14}O_6N_4$
0.057	1.000	16.5°	138	144	286
0.057	1.000	16	143		

Es spricht also auch die Molekulargewichtsbestimmung für die Formel eines Glyoxyldimethylharnstoffes oder Oxydimethylhydantoin, so daß über die Konstitution der Verbindung kein Zweifel mehr bestehen kann.

Die Zahlen sind mit 10 umgerechnet.



# Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthyläthers

Von

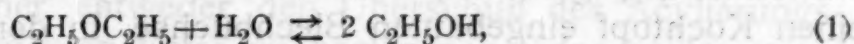
Anton Skrabal, k. M. Akad., und Hieronymus Airoidi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Nachdem es gelungen war, die Hydrolysegeschwindigkeit einer Anzahl von Stoffen mit Äthercharakter zu messen,<sup>1</sup> stellten wir uns die Aufgabe, den Urtyp der Äther, den gewöhnlichen Äthyläther, zu untersuchen.

Nach dem gegenwärtigen Stand unseres ziemlich spärlichen Wissens<sup>2</sup> über diese auch in historischer Hinsicht interessante Frage ergibt sich ungefähr folgendes. Die Reaktion der Hydrolyse des Äthers führt zu einem Gleichgewicht der Form



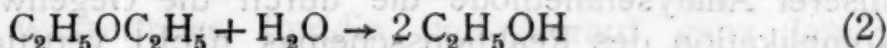
das dem Acetalisierungsgleichgewicht, beziehungsweise dem Estergleichgewicht vollkommen analog ist.

In wässrigem Medium und bei gewöhnlicher Temperatur scheint das Gleichgewicht sehr weit nach der Alkoholseite gelegen zu sein. Mit der Erhöhung der Temperatur wird es nach der Ätherseite verschoben, so daß bei 230° auch wässriger Alkohol schon in einem bedeutenden Ausmaß in Äther und Wasser zerfällt. Bei noch höherer Temperatur wird dann die Bildung von Alkylenen beobachtet.<sup>3</sup>

Bemerkenswert ist ferner die Langsamkeit der Einstellung des Gleichgewichtes, die selbst bei 330° noch eine sehr beträchtliche ist. Saure Stoffe katalysieren die betreffenden Reaktionen. Namentlich ist die Wirkung dieser Stoffe, wie  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei höherer Temperatur weniger eine wasserentziehende, gleichgewichtsverschiebende, wie eine beschleunigende.<sup>4</sup>

Die katalysierenden Stoffe, Phosphorsäure, Schwefelsäure, insbesondere auch die Halogenwasserstoffe, vermögen aber auch ihrerseits mit Äther und Alkohol unter Bildung von Estern, beziehungsweise Alkylhalogeniden zu reagieren.

Unser Bestreben war dahin gerichtet, die Reaktion der Hydrolyse



als »Bruttoreaktion«, d. h. unter Vermeidung der Bildung von Estern der Katalysatorsäure und unter Vermeidung der Olefinbildung in möglichst wässrigem Medium und fernab vom Gleichgewicht, beziehungsweise der Gegenreaktion mit bequem meßbarer Geschwindigkeit durchzuführen.

<sup>1</sup> A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 9; A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chem., 99 (1921), 290.

<sup>2</sup> E. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem., 11 (1868), 343 und Ann. Chem., 163 (1872), 373; A. Lieben, Ann. Chem., 165 (1873), 134; D. Balarew, Journ. prakt. Chem., [2] 104 (1922), 368. Hier auch die übrige Literatur.

<sup>3</sup> J. U. Nef, Ann. Chem., 318 (1901), 137.

<sup>4</sup> Vgl. insbesondere die klassische Arbeit von E. Mitscherlich, Pogg. Ann., 31 (1834), 273.

Nach dem Ausfall unserer Messungen und den dabei gemachten Beobachtungen glauben wir annehmen zu dürfen, daß diese Bedingungen für einen reinen Verlauf der zu messenden Reaktion bei der von uns gewählten Versuchsanordnung erfüllt gewesen sind.

Wir bedienten uns einer mit Äther nahezu gesättigten wässerigen Lösung, der Benzolsulfonsäure als Katalysator und der Versuchstemperatur von zirka  $98^{\circ}$ .

Von dem eiskalten Reaktionsgemisch wurden je  $5\text{ cm}^3$  in dickwandige, mit Schnee oder Eis gekühlte, vorher mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Proberöhrchen gebracht, die hierauf vor dem Gebläse zugeschmolzen wurden. Weil uns anfangs einzelne der Röhrchen infolge des Ätherdampfdruckes platzten und Unheil anstifteten, haben wir sie späterhin in Leinengewebe gehüllt und verbunden, bevor wir sie in das Wärmebad brachten. Letzteres bestand aus einer mit Chlorcalciumlösung gefüllten, mit einem Deckel lose verschlossenen, in einen Kochtopf eingebauten Blechbüchse. In dem mit einem Rückflußkühler ausgestatteten Kochtopf aus Weißblech wurde Wasser im Sieden erhalten. Die Proberöhrchen schwammen aufrecht in dem Bad, aus welchem sie nur mit ihrem dampfgefüllten Teil herausragten. Zur Analyse wurde jeweils eines der Röhrchen herausgenommen, gekühlt und durch Aufschneiden geöffnet. Aus dem geringen Druck war zu schließen, daß sich keine merklichen Mengen Äthylen gebildet hatten.

Die ungefähre Lage des Gleichgewichtes (1) und die Bedingungen, unter welchen sich weder Olefin noch Ester (z. B. Äthylschwefelsäure) bildet, gehen ziemlich sicher aus den Versuchen von Erlenmeyer hervor, die dieser Forscher in Anschluß an Beobachtungen von Reynoso gemacht hat. Nach diesen Versuchen macht sich die Umkehrbarkeit der Reaktion 2 in einer mit Äther gesättigten wässerigen Lösung schon bei  $220^{\circ}$  ganz eminent bemerkbar. Da die alsbald zu erwähnende geringe Genauigkeit unserer Analysenmethode die durch die Gegenwirkung gegebene Komplikation des Reaktionsschemas nicht vertrug, haben wir es vorgezogen, mit der Temperatur nicht über  $100^{\circ}$  hinauszugehen und lieber durch reichlichere Bemessung der Katalysatorsäure das Tempo der Reaktion zu fördern.

Zur Analyse wurde der Inhalt eines Röhrchens in ein Fraktionierkölbchen gebracht, mit Lauge neutralisiert und überdestilliert. In dem aus Wasser, Äther und Alkohol bestehenden Destillat wurde nun die Analyse vorgenommen.

So leicht es ist, Alkohol qualitativ, entweder nach der Jodoformreaktion oder mit Hilfe von Benzoylchlorid,<sup>1</sup> nachzuweisen, so schwer ist die quantitative Analyse eines Wasser-Äther-Alkoholgemisches.

Die Analyse kann eine chemische, physikalische oder biochemische sein.

<sup>1</sup> M. Berthelot, Ann. Chem., 162 (1872), 192.



Eine biochemische Methode wäre z. B. die Vergärung, vor allem die zellenfreie Vergärung des Alkohols zu Essigsäure mit darauf folgender Titration der letzteren. Zur Durchführung einer solchen fehlten uns die Hilfsmittel.

Physikalische Methoden ließen sich auf Dichtebestimmungen, Verteilungsversuchen u. dgl. gründen. Auf eine hiehergehörige, von J. Fleischer und H. Frank<sup>1</sup> ausgearbeitete, anscheinend ganz gut brauchbare Methode wurden wir leider erst nach Durchführung unserer Arbeiten aufmerksam.

Die chemischen Methoden müssen sich nach der Sachlage auf die Bestimmung des Alkohols neben Wasser und Äther erstrecken. Es kann an Absorptionsmethoden, an die Überführung von Alkohol in Äthylen und Bestimmung des letzteren, an oxydimetrische Methoden, wie an Veresterungsmethoden gedacht werden.

Eine von K. Hoepner<sup>2</sup> mit viel Sorgfalt ausgearbeitete chromometrische Methode wäre hier in erster Linie namhaft zu machen. Die uns vorgelegenen Bedingungen waren aber der Anwendung der Methode nicht besonders günstig.

Nach vielem Probieren und Studieren haben wir uns dann endgültig für die Veresterungsmethode entschieden.

Es ist ein leichtes, in einem Alkohol-Äthergemisch ersteren nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion in einen Ester überzuführen und nachher entweder den Überschuß des Acylierungsmittels oder den gebildeten Ester zu bestimmen, oder beides unter einem zu machen und hieraus die Menge des gegebenen Alkohols zu ermitteln.<sup>3</sup> Die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn, wie in unserem Fall, viel Wasser zugegen ist. Die Anwesenheit des letzteren erfordert nämlich eine große Menge des Acylierungsgemisches (z. B. Essigsäureanhydrid-Pyridin), wenn die vollständige Veresterung des Alkohols gewährleistet sein soll, was eine ganze Reihe von Nachteilen und Ungenauigkeiten nach sich zieht.

Nach vielen Fehlversuchen und Mißerfolgen sind wir schließlich bei folgendem Verfahren gelandet.

Ein Fraktionierkolben, über dessen Ansatzrohr ein Rückflußkühler geschoben wurde, wurde mit der doppelten Menge des zur Abbindung des Wassers erforderlichen gebrannten Kalkes beschickt. Durch seinen Hals wurde mit Hilfe eines Stopfens ein Hahntropftrichter geführt, dessen ausgezogenes Rohr knapp oberhalb der tiefsten Stelle des Fraktionierkolbens endete. Dann wurde durch den Tropftrichter wasserfreies Pyridin und hierauf ganz langsam, tropfenweise und unter Kühlung die auf Alkohol zu untersuchende Probelösung zufließen gelassen. Macht man dies zu rasch, so wird infolge der Reaktionswärme Alkohol so rasch verdampft, daß die Kühlung nicht nachkommt und Alkoholdampf durch den Kühler durchbläst und entweicht. Auf den Kühler wurde dann ein Chlorcalciumrohr gesetzt und die Apparatur durch 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Alkohol-Pyridingemisch in einem Ölbad, dessen Temperatur bis auf 170° hinauf getrieben

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung, 31 (1907), 665.

<sup>2</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel, 34 (1917), 453.

<sup>3</sup> A. Verley und F. Bölsing, Ber. chem. Ges., 34 (1901), 3354 und 3359; H. Wolff, Chem. Umschau, 29 (1922), 2; M. Bergmann und A. Mickleley, Ber. chem. Ges., 55 (1922), 1390.

wurde, überdestilliert und in einem Rundkolben aufgefangen. Zur vollständigeren Vertreibung des Alkohols wurde zu dem Kalk in dem Kolben nochmals Pyridin gebracht und die Destillation wiederholt.

Zu dem im Rundkolben befindlichen Alkohol-Pyridingemisch wurde dann durch einen aufgesetzten Rückflußkühler die zur Veresterung notwendige Menge Essigsäureanhydrid zufließen gelassen und das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde zur Vervollständigung der Veresterung durch eine Stunde am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids Wasser durch den Rückflußkühler in den ständig gekühlten Kolben eintropfen gelassen.

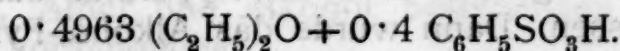
Hernach wurde der Kühler abgenommen und die vorhandene Essigsäure mit 0·1 norm. Lauge (ungestellt) und Phenolphthalein gerade austitriert. Zur Bestimmung des vorhandenen Äthylacetats wurde eine gemessene, zur Verseifung mehr wie hinreichende Menge 0·1 norm. Baryt zugegeben und durch Erwärmen am Wasserbad unter Rückfluß die Verseifung zu Ende geführt. Hernach wurde eine gemessene überschüssige Menge 0·1 norm. Salzsäure zufließen gelassen und nach dem Aufkochen (zur Vertreibung von Kohlensäure) die Titration mit 0·1 norm. Baryt beendet.

In den Tabellen ist die Gesamtmenge an Baryt und Salzsäure in Kubikzentimetern unter *B*, beziehungsweise *S* angegeben. Die Differenz *B*—*S* entspricht der Menge des Acethylacetats, beziehungsweise des Alkohols. Aus ihr und der Anfangskonzentration des Äthers ergibt sich die laufende Konzentration *a*—*x* des letzteren.

Durch Analyse von Probelösungen bekannten Gehaltes untersuchten wir die Methode hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit. Sie reicht gerade noch aus. In Ermangelung einer besseren Methode mußten wir ihr eben den Vorzug geben. Die mit ihrer Hilfe erzielten Ergebnisse haben aber nur vorläufigen Charakter und erheben nur Anspruch auf größenordnungsmäßige Richtigkeit.

In den beiden folgenden Versuchen sind die Konzentrationen in Molen pro Liter angeführt. Zeiteinheit ist die Stunde, Versuchstemperatur, wie schon erwähnt, zirka 98°.

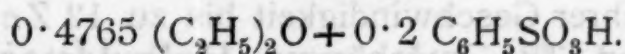
### 1. Versuch.



<i>t</i>	<i>B</i>	<i>S</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	$10^3 k$
0	—	—	0·4963	—
188	56·56	40	0·3307	2·16
502	75·76	40	0·1387	2·76
			Mittel...	2·46



## 2. Versuch.



$t$	$B$	$S$	$a-x$	$10^3 k$
0	—	—	0.4765	—
231	48.25	40	0.3990	0.82
471	56.74	40	0.3091	1.01

Mittel... 0.92

Der Koeffizient erster Ordnung ist im Hinblick auf die geringe Genauigkeit der Analysenmethode genügend konstant. Der Wert von  $k$  in den beiden Versuchen zeigt die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration an. Es liegt demnach eine saure Verseifung vor, wie dies für einen Äther nach den bisherigen Ergebnissen eben zu erwarten war. Beziehen wir die Geschwindigkeit auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure und auf die Minute als Zeiteinheit, so folgt als Generalmittel aus beiden Versuchen für die Konstante der sauren Verseifung des Äthyläthers bei  $98^\circ$

$$k_s = 9 \cdot 10^{-5} \quad (98^\circ).$$

Wollen wir diese Hydrolysegeschwindigkeit mit der der anderen Äther vergleichen, so bleibt uns vorläufig kein anderer Ausweg als der einer kühnen Extrapolation auf die Temperatur von  $25^\circ$ , bei welcher diese Äther gemessen wurden. Benutzen wir hierzu ein  $Q_{10}$  von der Größe 2, so resultiert

$$k_s = 6 \cdot 10^{-7} \quad (25^\circ).$$

Das bedeutet eine Halbwertszeit der Hydrolyse des Äthyläthers von 2 Jahren für eine normalsaure Lösung oder von 20 Millionen Jahren für eine neutrale Lösung. Die bekannte Beständigkeit des Äthers steht damit im Einklang.

Bei Vergleich dieses Wertes mit der Geschwindigkeit der Hydrolyse der Äther mehrwertiger Alkohole muß deren Geschwindigkeitskonstante auf einen Äthersauerstoff reduziert werden. Das gibt für einige der bisher gemessenen Äther folgende Geschwindigkeiten:

Äthyläther der Orthoessigsäure <sup>1</sup>	330.000
Äthylketal des Acetons <sup>1</sup>	75.000
Äthyläther der Orthoameisensäure	23.000
Äthylacetal des Acetaldehyds <sup>1</sup>	30
Rohrzucker	0.01
Äthylacetal des Formaldehyds	0.00468
Methylacetal des Formaldehyds	0.000765
Diäthyläther	0.0000006

<sup>1</sup> Nach neuen, ungefähr gleichzeitig erscheinenden Arbeiten aus dem Grazer Institute.

Wir haben hier eine Gruppe vergleichbarer Reaktionen gegeben, die in ihrer Geschwindigkeit bis zu 12 Zehnerpotenzen voneinander liegen. Die zugehörigen Halbwertszeiten für eine neutrale Lösung betragen 20 Minuten bis 20 Millionen Jahre. Spätere Messungen dürften diese Grenzen wohl etwas, doch kaum mehr sehr wesentlich erweitern. In diesen Bereich fallen Stoffe, die hinsichtlich ihrer allgemeinen Reaktionsfähigkeit, welche mit der Hydrolysegeschwindigkeit Hand in Hand geht, einerseits zu den allerbändigsten, andererseits zu den reaktionsfähigsten der organischen Chemie zählen.

Ähnliche Gruppen vergleichbarer Reaktionen mit stark veränderlicher Geschwindigkeit sind nicht viele bekannt. Bei der hiehergehörigen Gruppe der alkalisch verseifenden Ester ist nach den bisher vorliegenden Messungen der Bereich ein geringerer. Auch bei den Halogenid-Halogenatreaktionen, die sich ihrer Reaktionsordnung nach in zwei Gruppen vergleichbarer Reaktionen gliedern, beträgt er nur 8 Zehnerpotenzen.<sup>1</sup>

Obwohl die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu den allerveränderlichsten unter den chemischen Eigenschaften gehört, kann man nichtsdestoweniger ansehen, daß auch hier der Variationsbreite Grenzen gesteckt sind, was sehr wahrscheinlich seine wenn auch noch nicht näher erkannte Ursache hat.

#### Zusammenfassung.

Es wurde der hydrolytische Zerfall des Äthers in Alkohol unter dem Einfluß von Benzolsulfonsäure als Katalysator bei 98° gemessen. Die beobachtete Reaktion ist eine saure Verseifung. Für die Minute als Zeiteinheit beträgt die Konstante dieser Verseifung ungefähr

$$k_s = 9 \cdot 10^{-5} \quad (98^\circ).$$

Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde durch Veresterung des Alkohols zu Äthylacetat und Titration des letzteren vorgenommen.

Die Kosten der vorliegenden Arbeit wurde zu einem Teil aus Mitteln bestritten, die ein Freund unseres Institutes zur Verfügung gestellt hat.<sup>2</sup> Wir sagen ihm hierfür gemeinsam unseren Dank.

<sup>1</sup> A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem., 30 (1924), 109.

<sup>2</sup> Siehe Zeit. f. physik. Chem., 99 (1921), 313.



# Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoessigsäureäthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad. und Milka Baltadschiewa

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

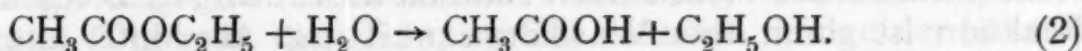
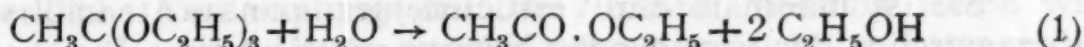
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Die Untersuchung ist eine Fortsetzung der Arbeit von A. Skrabal und O. Ringer<sup>1</sup> über die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthers, auf welche hier ein für allemal verwiesen sei.

Das Präparat. Vom Acetonitril ausgehend wurde nach A. Pinner<sup>2</sup> der salzsaure Acetiminäther hergestellt und dieser nach H. Reitter und E. Heß<sup>3</sup> in Orthoessigsäureäther übergeführt. Das über Chlorcalcium getrocknete Präparat ging bei der Destillation zwischen 145 und 146° über.

Zuweilen erhielten wir bei der Destillation eine zwischen 77·5 bis 78° übergehende Fraktion, die eine leichtbewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit vorstellte. Nach ihren Reaktionen und ihrer leichten Zersetzlichkeit zu schließen, halten wir es nicht für unwahrscheinlich, daß dieselbe das auf andere Weise von H. Scheibler und H. Ziegner<sup>4</sup> dargestellte Ketenacetal  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  ist. Wir behalten uns vor, hierauf gelegentlich zurückzukommen.

Die Hydrolyse des Orthoessigsäureäthers erfolgt nach dem Stufenschema



Von den beiden Reaktionen ist die zweite ihrer Kinetik nach bekannt. Gegenstand unserer Untersuchung ist die Kinetik der ersten Reaktion.

Die Reaktion in alkalischer Lösung. Zur Messung des Fortschrittes der Reaktion wurden 20  $\text{cm}^3$  des Reaktionsgemisches mit 0·1 norm. Essigsäure (!) titriert. Der Verbrauch in Kubikzentimetern findet sich unter V. Aus ihm und den Mischzeitkonzentrationen, angegeben im »Kopf« der Versuche, berechnen sich  $(a-x)$  und  $(b-x)$ , die Konzentrationen des Orthoäthers und Natrons. Zeiteinheit ist wieder die Minute, Versuchstemperatur 25°.

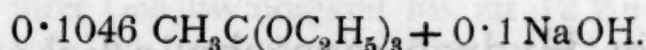
<sup>1</sup> Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 9.

<sup>2</sup> Nach L. Vanino, Handb. der präparativen Chemie, II. Bd. (Stuttgart 1914), p. 251.

<sup>3</sup> Ber. chem. Ges., 40 (1907), 3020.

<sup>4</sup> Ber. chem. Ges., 55 (1922), 789.

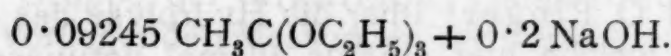
## 1. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$b - x$	$a - x$	$10^4 k'$
—	18.95	0.09475	0.09935	—
1040	9.15	0.04575	0.05035	2.84
625	6.49	0.03245	0.03705	2.13
882	3.50	0.01750	0.02210	2.54

Mittel... 2.50

## 2. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$b - x$	$a - x$	$10^4 k'$
—	35.79	0.17895	0.07140	—
940	30.03	0.15015	0.04260	2.38
601	27.61	0.13805	0.03050	2.41
884	24.85	0.12425	0.01770	2.67
1517	23.13	0.11565	0.00810	2.24

Mittel... 2.42

Die berechnete Konstante  $k'$  ist die der ersten Ordnung

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Sie ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und von der Konzentration des verseifenden Natrons unabhängig. Die gemessene Reaktion ist somit eine Wasserverseifung. Als Mittel aus beiden Versuchen ergibt sich für die Konstante der Wasserverseifung  $2.3.2.46.10^{-4}$  oder

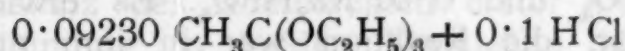
$$\underline{k_w = 5.7.10^{-4}.$$

Mit dieser Geschwindigkeit hydrolysiert der Orthoessigäther zu Äthylacetat, das unter den Bedingungen der Versuche 1 und 2 in so gut wie momentaner Reaktion zu Natriumacetat verseift. Die Richtigkeit dieser Annahme, die zugleich die notwendige Voraussetzung für unsere Methode der Ermittlung von  $k_w$  ist, geht daraus hervor, daß unter den Bedingungen unserer Versuche  $6.7 [\text{OH}']$ , wo  $6.7$  die Konstante der alkalischen Verseifung des Äthylacetats ist, immer sehr groß gegenüber  $5.7.10^{-4}$  ist.

Die Reaktion in salzsaurer Lösung. Von dem hergestellten Reaktionsgemisch wurden  $20 \text{ cm}^3$  mit  $0.1$  norm. Baryt titriert.



## 3. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$a - x$	$10^4 k'$
—	27.50	0.0753	—
213	29.73	0.0657	2.78
957	38.89	0.0352	2.86
501	39.19	0.0254	2.85
818	41.70	0.0147	2.90

Mittel... 2.85

Die gefundene Konstante erster Ordnung entspricht der Geschwindigkeit, mit welcher sich in unserer Lösung Essigsäure bildet. Auf den natürlichen Logarithmus und auf Normalsalzsäure umgerechnet lautet sie

$$k = 2.3.2.85.10^{-4}.10 = 0.00656,$$

also identisch mit der Konstanten der sauren Verseifung von Äthylacetat, für welche M. H. Palomaa<sup>1</sup> 0.00658 gefunden hat.

Daraus geht hervor, daß der Orthoäther in 0.1 norm. HCl in momentaner Reaktion restlos in Essigsäureäthylester übergeht, der mit der bekannten Geschwindigkeit zu Essigsäure hydrolysiert. Das  $(a-x)$  unserer Tabelle ist daher die laufende Konzentration des Essigesters.

Die rasche saure Hydrolyse, die nach den Erfahrungen beim Orthoameisensäureäther vorauszusehen war, macht sich auch äußerlich bemerkbar. Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung von Orthoessigsäureäther mit Salzsäure, so tritt Erwärmung und merkliche Verdampfung ein. Bei unserer Messung haben wir deshalb vor der ersten Probeentnahme den Ausgleich der Temperatur abgewartet. Tut man dies nicht, so fällt natürlich infolge der höheren Temperatur die erste Konstante merklich zu hoch aus.

Die Messung der sauren Verseifung. Wir waren somit wieder vor die Aufgabe gestellt, die rasche Reaktion der sauren Hydrolyse durch Anwendung von Puffergemischen meßbar zu machen. Wir benutzten einen Puffer aus Primär-Sekundärphosphat.

Zur Analyse des Reaktionsgemisches mußte das gebildete Äthylacetat, das bei der gewählten Azidität zeitlich stabil ist,<sup>2</sup> durch Verseifung mit Natron und Rücktitrierung des Natronüberschusses bestimmt werden.

<sup>1</sup> Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4 (1913), No. 2.

<sup>2</sup> Seine Zerfallskonstante ist bei der Azidität der Versuche

$$6.7.2.10^{-7} + 0.00658.5.10^{-8} = 1.34.10^{-6},$$

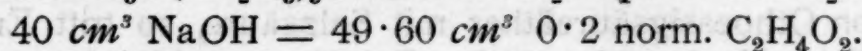
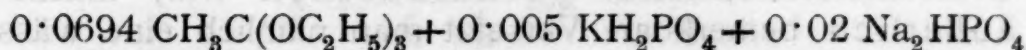
also verschwindend klein gegenüber der Zerfallskonstante (siehe später) 0.052 des Orthoäthers.

Unser zunächst angewandtes Reaktionsgemisch enthielt pro Liter  $0.01 \text{ KH}_2\text{PO}_4$  und  $0.02 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ . Es erwies sich als ein wenig zu sauer, die Reaktion war in ihm nach kurzer Zeit praktisch zu Ende. Wir benutzten daher späterhin ein Reaktionsgemisch, das auf ebensoviel Sekundärphosphat nur  $0.005$  Primärphosphat enthielt. Viel weniger sauer durfte das Gemisch darum nicht gemacht werden, weil ansonsten die Wasserverseifung zu merklich ins Gewicht fällt, unser Bestreben aber dahin gehen mußte, die saure Verseifung bloßzulegen.

Zur Analyse wurden  $50 \text{ cm}^3$  Probe mit  $40 \text{ cm}^3$  zirka  $0.25$  norm.  $\text{NaOH}$  fixiert, worauf nach  $10$  Minuten Wartezeit mit  $0.2$  norm. Essigsäure und einpromilligem Phenolphthalein zurücktitriert wurde. Die Lauge wird bei dieser Titriermethode zu Natriumacetat, das vorhandene Phosphat zu Sekundärphosphat titriert. Lauge und Wartezeit erscheinen so bemessen, daß einerseits Äthylacetat vollständig verseifen, andererseits nicht Essigester aus dem Orthoäther durch Wasserverseifung merklich nachgeliefert werden konnte. Zwischen beiden entgegengesetzten Fehlern mußte der Durchgang gesucht werden. Dazu kommt noch, daß sich auch die Umsatzvariable als kleine Differenz ermittelt, namentlich, wenn man, um die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats zu erhöhen, das verseifende Natron reichlich bemißt.

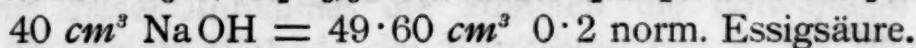
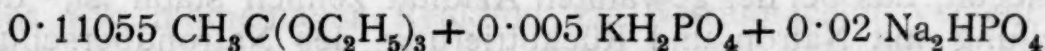
Aus dem Verbrauch  $V$  an  $0.2$  norm. Essigsäure, dem Titer der Verseifungslauge und der Mischzeitkonzentration des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  berechnet sich sehr leicht die Umsatzvariable.

#### 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$x$	$a - x$	$10^2 k'$
—	43.20	0.02060	0.04880	—
5	39.84	0.03404	0.03536	2.80
6	37.21	0.04456	0.02484	2.55
7	35.20	0.05260	0.01680	2.43
8	33.70	0.05860	0.01080	2.40
33	31.59	0.06704	0.00236	2.00
Mittel...				2.44

#### 5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$x$	$a - x$	$10^2 k'$
—	39.95	0.03360	0.07695	—
5	35.10	0.05300	0.05755	2.52
6	31.20	0.06860	0.04190	2.30
7	28.22	0.08052	0.03003	2.07
Mittel...				2.30



In Ansehung der Meßfehler der Untersuchungsmethode ist sowohl die Konstanz des Koeffizienten erster Ordnung als auch seine Übereinstimmung in beiden Versuchen als eine gute zu bezeichnen. Als Generalmittel ergibt sich der Wert  $k' = 2 \cdot 37 \cdot 10^{-2}$  oder  $k = 2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 37 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 21 \cdot 10^{-2}$ , also eine Zahl, die gegenüber der Konstanten der Wasserverseifung  $k_w = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$  genügend groß ist. Damit ist gesagt, daß in den Versuchen 4 und 5 die Wasserverseifung gegenüber der sauren Verseifung nicht merklich ins Gewicht fällt, letztere also »isoliert« erscheint.

Rechnen wir noch unter Benutzung von  $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$  für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure auf  $[H] = 1$  um, so erhalten wir für die Konstante der sauren Verseifung des Orthoessigsäureäthyläthers

$$\underline{k_s = 1 \cdot 0 \cdot 10^6.}$$

Bei unseren Reaktionen in alkalischer Lösung war die geringste Alkalität von der Größenordnung  $[OH'] = 0 \cdot 01$ , also  $[H] = 10^{-12}$ . Die Geschwindigkeit der sauren Verseifung war daher im äußersten Falle  $10^{-12} \cdot 10^6 = 10^{-6}$ , demnach klein gegenüber  $5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ . Es verlief daher in diesen Versuchen die Wasserverseifung isoliert.

Theoretisches. Nach den für die Verseifung der Äther gegebenen Regeln<sup>1</sup> war zu erwarten, daß der Äthyläther des tertiären Trigeminols  $CH_3C(OH)_3$  rascher durch Säuren hydrolysiert als der des sekundären Trigeminols  $CH(OH)_3$ . Dies trifft nun in der Tat zu, doch ist der Unterschied —  $1 \cdot 0 \cdot 10^6$  gegen  $0 \cdot 07 \cdot 10^6$  — nicht so gewaltig, als auf Grund des Verhaltens der Acetale vorauszusehen gewesen wäre.

Die Ursache ist darin gelegen, daß beim  $CH_3C(OC_2H_5)_3$  — zum ersten Male bei einem Äther — die Wasserverseifung im merklichen Ausmaß in Erscheinung tritt. Ein Maß für die Reaktionsfähigkeit oder die kinetische Reaktionstendenz eines reagierenden Stoffes ist aber nicht die Geschwindigkeit auf einer der Reaktionsbahnen. Ein solches Maß sind vielmehr die Geschwindigkeiten auf allen möglichen Reaktionswegen.

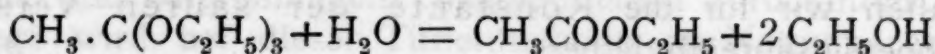
Ein Gleichnis soll dies noch verdeutlichen. Denken wir uns ein Staubecken. Eine Erhöhung des Zuflusses kann sich ebensowohl in der Vermehrung des normalen Abflusses wie in einem Dammbruch geltend machen. In letzterem Falle hat sich das Stauwasser einen neuen Weg gebahnt, so daß im alten Bette ebensowohl mehr als auch weniger Wasser wie vor der Katastrophe abfließen kann, jedenfalls aber weniger, als bei Standhaltung des Dammes zu beobachten gewesen wäre.

<sup>1</sup> Siehe A. Skrabal und O. Ringer. I. c. und A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chem., 99 (1921), 290.

Der Übergang vom Orthoameisensäureäther zum Orthoessigsäureäther ist gleichbedeutend mit der Erhöhung des Zuflusses unseres Staubeckens. Ist aber die Wasserverseifung des ersteren eine endliche, von Null verschiedene, wenn auch unmeßbar geringe, so ist dieser praktisch belanglose Weg nunmehr durch den Dammbruch zu einem Hauptweg geworden.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoessigsäureäthyläthers nach



gemessen. Die Kinetik des Vorganges entspricht der Differentialgleichung einer Nebenwirkung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x) + k_s[H^+](a-x).$$

Für 25° und die Minute als Zeiteinheit ist

$$k_n = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$$

$$k_s = 1 \cdot 0 \cdot 10^6.$$

Die Konstante  $k_n$  der Wasserverseifung wurde in natronalkalischer Lösung, die Konstante  $k_s$  der sauren Verseifung in einer Lösung von primärem und sekundärem Phosphat gemessen.



## Zur Kenntnis der festen Arsenhydride

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien)

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1924)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage, ob ein oder vielleicht mehrere feste Arsenhydride existieren und sucht unter Zugrundelegung älterer Erfahrungen auf einem neuen Wege zu diesem Ziele zu gelangen. Während man sich in der früheren Zeit verhältnismäßig häufig, allerdings zumeist ohne Erfolg, mit Versuchen, welche die Darstellung eines festen Arsenwasserstoffes bezweckten, befaßte, ist dies in der neueren Zeit nur selten der Fall gewesen, und es kommen eigentlich nur zwei Veröffentlichungen in Betracht, die eine stammt von J. V. Janovsky<sup>1</sup> her und die zweite ist von H. Reckleben und J. Scheiber.<sup>2</sup> Nun bietet eine genaue Kenntnis der Hydride, dieser einfachsten Verbindungen der Elemente mit Wasserstoff, sicher einen wertvollen Beitrag zu ihrer Charakterisierung. Während man gerade in den letzten Jahren eine Anzahl gasförmiger Hydride dargestellt hat, erfreuten sich die festen Wasserstoffverbindungen weit weniger Beachtung; eine Ausnahme in letzter Hinsicht bietet nur das Lithiumhydrid, dessen Salzcharakter über Anregung von Nernst von K. Moers<sup>3</sup> und vor kurzem von K. Peters<sup>4</sup> eingehend untersucht wurde. Da die Hydridbeständigkeit in jeder Gruppe des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht abnimmt, so hat man sich bisher hauptsächlich mit den oberen Gliedern der Vertikalreihen des Systems befaßt, also mit dem schon erwähnten Lithiumhydrid und in der Untergruppe I mit dem Kupferwasserstoff, dann mit dem Calciumhydrid, das sogar schon technische Bedeutung gefunden hat. In der dritten und vierten Gruppe haben sich auch erst in den letzten Jahren A. Stock und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> in verdienstvoller Weise mit der Erforschung der festen Bor- und Siliziumwasserstoffe befaßt und in der fünften Gruppe ist wieder nur von dem an zweiter Stelle stehendem Phosphor, über das zuerst von Schenk<sup>6</sup> isolierte feste Phosphorhydrid  $P_4H_2$  (beziehungsweise  $P_{12}H_6$ ) genaueres

<sup>1</sup> Janowsky, Ber. 6 (1873), 220, 8 (1875), 1637.

<sup>2</sup> Reckleben und Scheiber, Z. f. anorg. Ch. 70 (1911), 255.

<sup>3</sup> Moers, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 113 (1920), 179.

<sup>4</sup> Peters, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 131 (1923), 140.

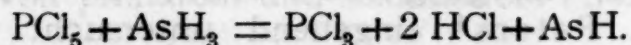
<sup>5</sup> B. 49 (1916) 111 u. B. 45 (1912), 3539.

<sup>6</sup> Schenk, B. 36 (1903), 991 u. 4202.

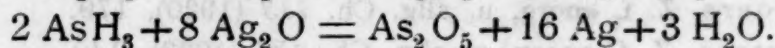
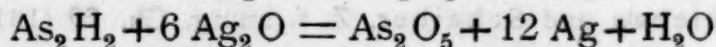
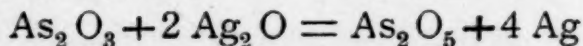
bekannt. Weniger wahrscheinlich ist die Existenz fester Hydride in der Nachbargruppe bei Selen und Tellur, obgleich verschiedene alte einander widersprechende Literaturangaben vorhanden sind. Der Palladiumwasserstoff der achten Gruppe ist eine Legierung, da die beiden ihn aufbauenden Elemente nicht in molekularen Mengen vorhanden sind.

### Geschichtliches.

Janowsky<sup>1</sup> beschäftigte sich in seiner ersten Mitteilung mit den Reaktionen des gasförmigen Arsenwasserstoffes, den er durch Zersetzung der Alkaliarsenide mit Wasser erzeugte und weist darauf hin, daß die Angaben älterer Forscher, die besagen, daß die Rückstände, die man bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalte, aus Arsen und festem Arsenwasserstoff bestünden, unrichtig seien. Er zeigte, daß nur die Alkaliarsenide nach Behandlung mit verdünnten Säuren Gemische aus Arsen und festem Arsenwasserstoff hinterlassen. Wird dieser letztere über Schwefelsäure getrocknet, so ist er ein braunes, sammetartiges Pulver, dem er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung AsH zuspricht. In einer zweiten Mitteilung prüfte er die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf festes Phosphorpentachlorid bei ungefähr 0°, dieses wurde dabei zu Phosphortrichlorid reduziert und es schied sich ein dunkelbrauner Stoff ab, der in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet und analysiert wieder ungefähr der Formel AsH entsprach. Diese Zusammensetzung ergibt sich nach Janowsky auch aus der Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsenwasserstoffgas kein freier Wasserstoff gebildet werde:



Reckleben und Scheiber<sup>2</sup> weisen auf die vielen Unstimmigkeiten hin, die auf die Schwierigkeit der Wasserstoffbestimmung, auf das häufige Auftreten von Gemischen aus Arsen und Arsenhydrid und schließlich auf die Veränderlichkeit des letzteren zurückzuführen sind. Sie kommen deshalb zu der Ansicht, daß man die Zusammensetzung der Niederschläge nur durch eine eindeutige und schnell verlaufende Oxydationsreaktion ermitteln könne, und sie schlagen als solche die Einwirkung von heißer ammoniakalischer Silberlösung vor. Durch dieses Reagens werden Arsen, Arsentrionoxyd und die Arsenhydride in Arsensäure übergeführt und es erfolgt gleichzeitig die Abscheidung von Silber nach folgenden Gleichungen:



<sup>1</sup> Janowsky, a. a. O.

<sup>2</sup> Reckleben u. Scheiber, a. a. O.



Daraus ergeben sich nachstehende Atomverhältnisse:



Diese können jeweils durch eine Silber- und Arsenbestimmung im feuchten Produkte festgestellt werden, wobei beim Arbeiten in einer indifferenten Gasatmosphäre Oxydation durch den Luft-sauerstoff ausgeschlossen wird. Für die Beurteilung des Verfahrens ist zu bemerken, daß es für binäre Gemische anwendbar ist, also für solche aus Arsen und Arsenhydrid, wie sie ja in diesem Falle zumeist vorliegen dürften. Die beiden Autoren bestätigen die Angabe von Janowsky, wonach man durch Zersetzung von Natriumarsenid mit verdünnter Säure ein mit etwas Arsen gemengtes Arsenhydrid von der Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  erhalten soll, sie zeigten außerdem, daß eine direkte Hydrierung des Arsens nicht möglich ist, und daß die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen aus  $\text{AsH}_3$ , entgegen Ogier,<sup>1</sup> Gemische von viel Arsen mit ganz geringen Mengen von  $\text{As}_2\text{H}_2$  lieferten. Die Reaktion zwischen festem Ätzkali und gasförmigem Arsenwasserstoff ergab primär die Bildung von  $\text{AsK}_3$ , das mit dem gebildeten Wasser  $\text{As}_2\text{H}_2$  ergibt, da aber dieser Vorgang stark exotherm ist, so findet ein partieller Zerfall des festen Hydrids unter Arsenabscheidung statt, was durch die Reaktion mit Silberlösung einwandfrei bewiesen wurde. Auf Grund ihrer Erfahrungen kommen Reckleben und Scheiber zu dem Schlusse, daß nur ein einziges festes Arsenhydrid bestehe, dem die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukomme.

### Experimentelles.

Die Darstellung des Arsenwasserstoffes geschah durch Einwirkung von verdünnter, luftfreier Schwefelsäure (1:10) auf Aluminiumarsenid<sup>1</sup> in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Tropftrichter, wobei durchschnittlich ein 80 bis 90prozentiger Arsenwasserstoff erhalten wurde, der Rest bestand aus Wasserstoff. Das Entwicklungsgefäß stand mit einem Wasserstoffkipp in Verbindung, so daß jeweils die Luft aus der ganzen Apparatur verdrängt und der restliche Arsenwasserstoff nach Beendigung des Versuches vollkommen entfernt werden konnte.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fonzès-Diacon, C. rend. 130 (1900), 1315.

<sup>2</sup> Es soll auch hier auf die außerordentlich giftigen Eigenschaften des Arsenwasserstoffes hingewiesen werden, die sich trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßregeln dadurch äußerten, daß der eine von uns (B.) durch das vielfache Arbeiten mit diesem Gase eine schwere chronische Vergiftung erlitt, die eine längere Unterbrechung der Arbeit und eine klinische Behandlung notwendig machte. Die

Die im Laufe dieser Untersuchung verwendeten Stoffe wurden in der üblichen Weise auf ihre Reinheit geprüft; das Arsen wurde als frei von Antimon und von Eisen befunden, das Aluminium enthielt etwas Oxyd und Spuren von Eisen, sonst aber keinerlei Verunreinigungen.

Die direkte Hydrierung des Arsens durch Wasserstoff hat keinerlei Aussicht auf Erfolg, wie dies bereits von Reckleben<sup>1</sup> durch Versuche bewiesen wurde; durch das Erhitzen des Arsens im Wasserstoffstrom erhält man bloß Arsenspiegel und keine Spur eines Arsenhydrids. Da man wegen der Reaktionsträgheit von Arsen und Wasserstoff höhere Temperaturen anwenden muß, so ist die Bildung von Arsenwasserstoff schon deshalb ausgeschlossen, da die Dissoziationstemperatur von  $\text{AsH}_3$  nach Brun<sup>2</sup> bei Atmosphärendruck bei  $230^\circ$  liegt und auch jene des festen Hydrids, wie wir weiter unten zeigen werden, ebenfalls eine relativ niedrige ist, aus dem gleichen Grunde besteht auch keine Möglichkeit, durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf  $\text{AsH}_3$ , trotz Kühlung, wie wir sie durch Kohlensäureschnee bewirkten, ein festes Arsenhydrid zu erhalten, da die örtliche Überhitzung eine zu große ist.

### 1. Durch Einwirkung von Wasser auf Natriumarsenid.

Die Darstellung des Natriumarsenids geschah durch Überleiten von mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknetem Arsenwasserstoff über Natriumspäne, die in zwei Schiffchen verteilt waren. Vor Beginn des Versuches wurde die Luft durch trockenen Wasserstoff vollkommen verdrängt und dann erst das Natrium in der Arsenwasserstoffatmosphäre nach und nach auf schwache Rotglut erhitzt. Dabei färbte sich das Metall braun und es entstand schließlich eine schwarze Masse von pechartigem Aussehen, die nach dem Erkalten im Wasserstoff sofort in den Exsikkator gebracht wurde. Dieses Produkt wurde hierauf in kleinen Anteilen in eine größere Menge kalten luftfreien Wassers eingetragen, wobei unter Entwicklung von  $\text{AsH}_3$  die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages erfolgte, der von glänzenden grauen Flittern durchsetzt war, die sich als reines Arsen erwiesen. Eine mechanische Trennung war leider nicht möglich.

Vergiftung zeigte sich in dem plötzlichen Auftreten von Hämoglobinurie und Icterus mit gleichzeitiger starker Anschwellung der Milz. Erst nach zweimonatiger Pause trat volle Genesung ein. Um eine weitere Gefährdung der Arbeitenden möglichst auszuschalten, wurde nunmehr ein Abzug mit künstlicher Ventilation benützt. Der Überschuß des nicht verbrauchten Arsenwasserstoffes wurde mittels einer ständig an der Wand des Herdes angebrachten Glasrohrleitung direkt unter die Haube geführt, die mit dem Ventilator in Verbindung stand.

<sup>1</sup> Reckleben u. Scheiber, a. a. O.

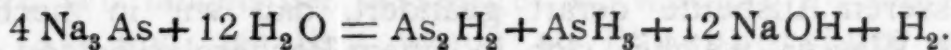
<sup>2</sup> Brun, Ber. 22 (1889), 3205.



Die Analyse dieses Stoffes durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung ergab durchschnittlich das Verhältnis:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5.61$$

was in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Reckleben und Scheiber einerseits und Janowsky andererseits steht. Reines Arsenhydrid von der Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  hätte den Wert 1:6 ergeben müssen. Die Verunreinigung des braunen Arsenwasserstoffes durch Arsen stammt nicht, wie Reckleben vermutet, von einer unvollkommenen Einwirkung des  $\text{AsH}_3$  auf das Natrium her, denn dieses wird bei entsprechend langdauerndem Überleiten des Gases vollkommen in das schwarze Natriumarsenid  $\text{Na}_3\text{As}$  übergeführt, sondern sie rührt von dem Einflusse der Natriumlauge auf  $\text{AsH}_3$  her. Die Reaktion zwischen dem Alkaliarsenid und Wasser geht aller Wahrscheinlichkeit nach folgendermaßen vor sich:



Da wir uns später überzeugten, daß verdünnte Natronlauge in der Kälte ohne Einwirkung auf den braunen Arsenwasserstoff ist, so konnte das gebildete Arsen nur von einer partiellen Oxydation herrühren, die der gasförmige Arsenwasserstoff durch die Natronlauge erleidet, eine Beobachtung, die durch besondere Versuche ihre Bestätigung fand.

## 2. Durch Oxydation von gasförmigem Arsenwasserstoff in wässriger Lösung mit Luft.

Wir machten wiederholt die Beobachtung, daß das bei der Zersetzung des Alkaliarsenids mit viel Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure nach Filtration des Niederschlages erhaltene vollkommen klare Filtrat sich nach einigen Stunden unter Braunfärbung trübte und daß sich später braune Flocken, die frei von den oben erwähnten Arsenflittern waren und die nicht wie Arsen aussahen, abschieden. Da die Mengen des so erhaltenen Stoffes nur geringe waren, mußten wir mehrere solche Filtrate sammeln, um genügend Niederschlag für die Untersuchung zur Verfügung zu haben. Durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung erhielten wir den Wert:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5.94$$

was innerhalb der Fehlergrenze mit dem für  $\text{As}_2\text{H}_2$  berechneten Verhältnisse 1:6 gute Übereinstimmung zeigt. Es war demnach in der verdünnten Lösung, die mit Arsenwasserstoffgas gesättigt war, durch langsame Oxydation aus dem  $\text{AsH}_3$  das feste Hydrid  $\text{As}_2\text{H}_2$  (oder  $\text{AsH}$ ) entstanden.

Es war nun naheliegend, die Versuche in Abwesenheit von Hydroxylion, also nur mit Wasser zu wiederholen, um so zu dem festen Arsenhydrid zu gelangen. Schon Soubeiran<sup>1</sup> bemerkt in seiner Arbeit über Arsenwasserstoff, daß man durch lufthaltiges Wasser, das dieses Gas gelöst enthält, zu einem festen Arsenhydrid gelangen könne, dessen Zusammensetzung er allerdings unrichtig zu  $\text{AsH}_2$  angab.

Auch Brun<sup>2</sup> ist der Meinung, daß auf diesem Wege möglicherweise ein festes Arsenhydrid entstehen könne, während Janowsky wieder die Auffassung vertritt, daß dieser Niederschlag der Hauptsache nach aus Arsen bestünde.

Wir sättigten reines Wasser mit Arsenwasserstoff in der Kälte und ließen die so erhaltenen Lösungen in offenen Gefäßen an der Luft stehen. Diese Lösungen zeigten nach kurzer Zeit dasselbe Verhalten, wie die obigen kolloidalen Lösungen; es fiel ein brauner Niederschlag aus. Ein andermal wurde der Versuch zur Erzielung einer besseren Ausbeute derart geändert, daß wir in mechanisch gerührtes Wasser, welches sich in einem Becherglas befand, Arsenwasserstoff durchleiteten, auch hier erhielten wir wieder erst nach einigem Stehenlassen und unter Zusatz eines Elektrolyten die braunen Flocken.

Die Analyse dieses braunen Niederschlages (wir erhielten immer nur einige Hundertelgramme) ergab durch Kochen mit der ammoniakalischen Silberlösung das Verhältnis:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5 \cdot 89.$$

Demnach ist bewiesen, daß man auf diesem Wege zu einem festen Arsenhydrid gelangt, wo im Molekül das Verhältnis des Arsens zum Wasserstoff wie 1:1 ist, und dem wahrscheinlich die Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukommen dürfte. Eine direkte Bestimmung des Wasserstoffes, wie wir sie weiter unten bei dem anderen festen Arsenwasserstoffe ausführten, war wegen der schlechten Ausbeute nicht möglich.

Eigenschaften: Das braune Arsenhydrid ist ein amorphes Pulver, das an der Luft sowohl im trockenen, wie im feuchten Zustande rasch zu grauem Arsen oxydiert wird; von Salpetersäure wird es in Arsensäure übergeführt, in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Das Atomverhältnis des Arsens zum Wasserstoff wurde mit Sicherheit als 1:1 erkannt. Unter Berücksichtigung der Wertigkeit des Arsens und der Art seines Entstehens ist es wahrscheinlich, daß ihm die Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukommt, demnach seine Konstitutionsformel unter der Annahme von dreiwertigem Arsen  $\text{H}-\text{As} = \text{As}-\text{H}$  ist.

<sup>1</sup> Soubeiran, Ann. chem. phys. [2] 43 (1830), 407.

<sup>2</sup> Brun, Ber. 22 (1889), 615.

<sup>3</sup> Janowsky, Ber. 6 (1873), 220.



Da es durch Oxydation aus dem  $\text{AsH}_3$  entsteht, in welchem das Vorhandensein von dreiwertigem Arsen bewiesen ist, so kann nicht die Formel  $\text{AsH}$  angenommen werden, da das Arsen in dieser Verbindung einwertig sein müßte, was übrigens auch mit dem sonstigen Verhalten des Arsens im Widerspruche stünde. Es wäre demnach der Verbindung  $\text{As}_2\text{H}_2$  die richtige Bezeichnung Diarsendihydrid zu geben.

Die Versuche von Janowsky,<sup>1</sup> welche die Darstellung von Arsenhydrid durch die Reaktion von  $\text{AsH}_3$  auf festes  $\text{PCl}_5$  zum Gegenstand hatten, wurden wegen der sekundären Einwirkung des sich dabei bildenden  $\text{PCl}_3$  auf Arsenhydrid dahin abgeändert, daß wir Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel anwendeten. Wir sättigten vorerst  $\text{CCl}_4$  mit Arsenwasserstoffgas und ließen tropfenweise eine Lösung von  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  zufließen. Dabei bildete sich ein brauner Körper, der zum Teil fest an der Gefäßwand haftete, er wurde mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in Salpetersäure gelöst und analysiert. Wir fanden den Arsengehalt wechselnd (95.46 und 91.13% As) und der Rest wurde als Phosphorsäure erkannt. Da das Produkt also stets phosphorhaltig war, so konnte kein Arsenhydrid vorliegen und es wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

### 3. Die Darstellung von Tetraarsendihydrid.

Die weiteren Untersuchungen waren vorerst von dem Gedanken geleitet, ob man nicht durch Anwendung anderer Oxydationsmittel die Ausbeute an Diarsendihydrid verbessern könne. Daß man mit starken Oxydationsmitteln hier kaum zum Ziele kommen könne, war sowohl auf Grund der von uns bisher gemachten Erfahrungen, wie auch zum Teil aus der eingehenden Untersuchung von Reckleben und Lockemann<sup>2</sup> vorauszusehen. Wenn auch die letztgenannte Arbeit in der Absicht ausgeführt wurde, eine analytische Bestimmung des Arsenwasserstoffes durch Oxydationsmittel zu erzielen, so konnte doch aus dem Verhalten dieser verschiedenen Stoffe erkannt werden, daß eine Bildung von festem Arsenhydrid auf diesem Wege nicht möglich ist. Die meisten dieser Mittel oxydieren zu arseniger Säure oder zu Arsensäure und einige von uns unter verschiedenen Versuchsbedingungen<sup>3</sup> ausgeführte Versuche bestätigten durchwegs die sorgfältigen Beobachtungen der beiden Forscher. In einer früheren Arbeit<sup>4</sup> beschäftigten sie sich mit der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verschiedene Metallsalze, um so zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung

<sup>1</sup> Janowsky, a. a. O.

<sup>2</sup> Reckleben u. Lockemann, Ztschr. f. analyt. Ch. 47 (1908), 105.

<sup>3</sup> Änderung der Konzentration, Temperatur, Zutropfverfahren.

<sup>4</sup> Reckleben, Lockemann und Eckardt, Ztschr. f. analyt. Ch. 46 (1907), 671.

dieses Gases zu gelangen, dabei wurde Arsenwasserstoff stets in die Salzlösung eingeleitet. A. Brukl<sup>1</sup> dagegen, der eine Reindarstellung von Arseniden bezweckte, ging so vor, daß er die betreffende Schwermetallsalzlösung nach und nach unter Schütteln zur wässerigen Lösung des Arsenwasserstoffes zutropfen ließ, wodurch die sekundäre Einwirkung von nicht verbrauchtem Metallsalz auf das primär gebildete Arsenid verhindert wird.

Wir hatten nun die Absicht, dieses Zutropfverfahren, bei welchem die betreffenden Metallsalze in großer Verdünnung mit einem Überschuß von Arsenwasserstoff in Reaktion treten konnten, für eine mögliche Darstellung von festem Arsenhydrid auszunützen, wobei nur solche Metallionen in Betracht kommen konnten, die in zwei Oxydationsstufen auftreten. Diese Untersuchungen wurden ziemlich gleichzeitig mit jenen ausgeführt, welche die Darstellung von Schwermetallarseniden durch den einen von uns zum Ziele hatten; auch hier konnte nur das Zutropfverfahren Aussicht auf Erfolg haben, bei dem das durch die Reduktion mit Arsenwasserstoff erhaltene niederwertige Metallion nur in großer Verdünnung vorhanden war, wodurch die weitere Einwirkung auf das Primärprodukt mindestens verzögert oder vielleicht ganz verhindert werden konnte.

Im Verlaufe dieser Untersuchung kamen wir zu den Stannisalzen und fanden in diesen ein geeignetes Mittel, um eine Oxydation des Arsenwasserstoffes zu einem festen Arsenhydrid zu erzielen, wobei jedoch nicht das oben beschriebene braune Diarsendihydrid, sondern das bisher unbekannte rote Tetraarsendihydrid  $\text{As}_4\text{H}_2$  entstand.

Versuchsanordnung: Durch eine Spiralwaschflasche mit Hahntrichter, die mit verdünnter Salzsäure beliebiger Konzentration gefüllt ist, wird nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff, Arsenwasserstoff durchgeleitet und salzsaure Stannichloridlösung in kleinen Anteilen zutropfen gelassen. Es bildet sich so eine kolloidale gelbrote Lösung, deren Farbe später ziegelrot wird und aus der sich nach einiger Zeit ein schwerer roter Niederschlag ausscheidet. Dieser wird nach Verdrängung des überschüssigen Arsenwasserstoffgases durch Wasserstoff ohne weitere Vorsichtsmaßregel filtriert und zwecks Entfernung des noch vorhandenen Stanni-, beziehungsweise des gebildeten Stannoions mit starker Salzsäure gewaschen, in der dieses Arsenhydrid vollkommen unlöslich ist. Zuletzt wird die Salzsäure mit luftfreiem Wasser verdrängt, mit Alkohol nachgewaschen und das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet. Es behält auch im trockenen Zustande seine rote, an Ferrioxyd erinnernde Farbe.

Da wir uns von der Haltbarkeit dieses Stoffes überzeugt hatten, so wurde versucht, die direkte Bestimmung des Wasserstoffes und jene des Arsens in dem getrockneten Produkte vorzunehmen.

Analyse. Da die Substanz außerordentlich wenig Wasserstoff enthalten mußte, so konnte nur an eine volumetrische

<sup>1</sup> A. Brukl, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131 (1923), 236.



Bestimmung des Wasserstoffes gedacht werden. In dem unbekannten Arsenhydrid mußte jedenfalls weniger Wasserstoff, als im  $\text{AsH}_3$  enthalten ist, vorhanden sein, daher durfte es als mittlere Oxydationsstufe, die zwischen  $\text{AsH}_3$  und  $\text{As}$  liegt, aufgefaßt werden, die sich dann nach allgemeiner Regel in die beiden äußeren spalten läßt, was, wie wir uns durch Vorversuche überzeugten, tatsächlich der Fall ist. Wir erhielten durch Erhitzen des festen Arsenhydrids bei Luftausschluß graues Arsen, Wasserstoff und gasförmigen Arsenwasserstoff, welcher letzterer durch Silbernitratlösung absorbiert wurde.

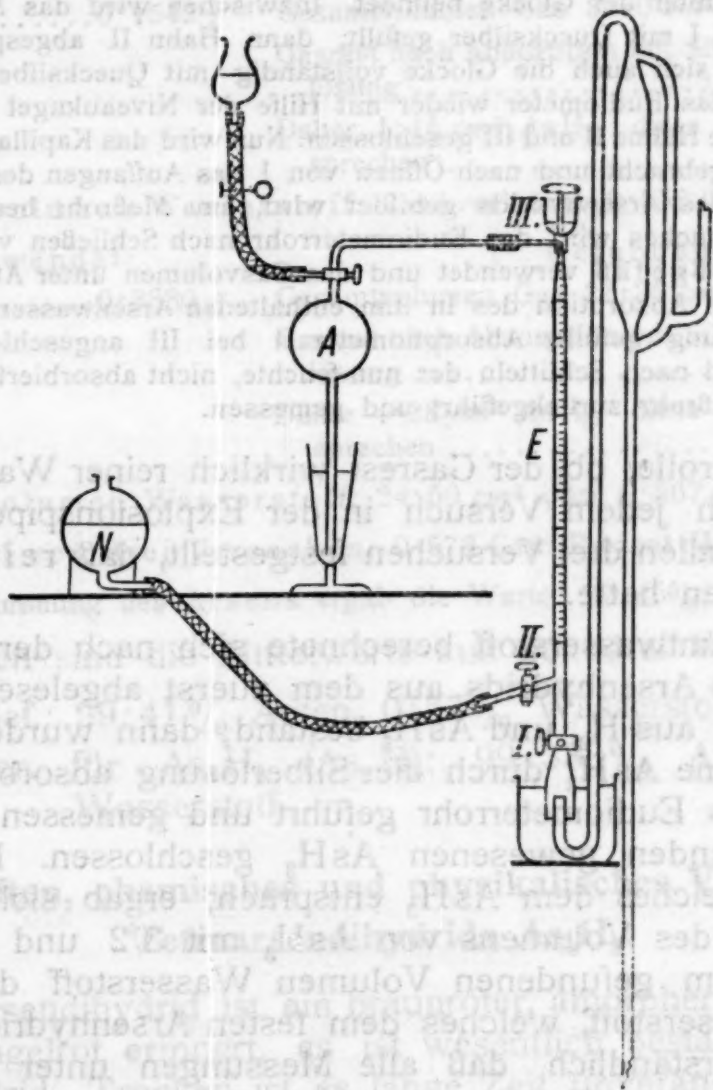


Fig. 1.

Der dabei entstehende Wasserstoff bildet sich zufolge des partiellen thermischen Zerfalles des  $\text{AsH}_3$ , dessen Dissoziations-temperatur bei Atmosphärendruck bei  $230^\circ$ , im Vakuum also noch niedriger liegt.

Wir arbeiteten mit einer Töplerpumpe, an die das den festen, trockenen Arsenwasserstoff enthaltende Rohr aus gutem Kaliglas mittels Schliff angesetzt war. Dieses Rohr war einseitig zugeschmolzen und enthielt außer der Einwage nur eine kurze Schichte von vorher ausgeglühtem Faserasbest, der zum Zurückhalten von Arsen diente. Das Gasauffangrohr der Pumpe stand über Quecksilber mit einem Eudiometerrohr  $E$  von besonderer Bauart (Fig. 1) in Verbindung, welches eine exakte Überführung des nach dem Versuche noch vorhandenen gasförmigen Arsenwasser-

stoffes in das dann angeschlossene, mit Silbernitratlösung gefüllte Absorptiometer A<sup>1</sup> gestattete.

Der Fassungsraum des Eudiometerrohres betrug 50 cm<sup>3</sup>, seine Länge 60 cm, oben trug es einen gut eingeschliffenen Vakuumhahn III nach Kahlbaum, welcher eine Verbindung zwischen dem Inneren des Rohres und dem anzuschließenden Absorptiometer A gestattete. Ein unten angesetztes Seitenrohr mit Hahn II diente zur Verbindung mit dem Niveaugefäß N. Das untere Ende des Meßrohres ist glockenförmig erweitert um das Kapillarrohr der Pumpe leicht einführen zu können. Knapp oberhalb der Glocke befindet sich Hahn I, der dann geschlossen wird, wenn die Messung des Gases mit Hilfe des Niveaugefäßes vorgenommen wird.

Arbeitsweise: Nach Anschluß des mit dem Arsenhydrid beschickten Glasrohres an die Pumpe wird vollkommen evakuiert, wobei das Kapillarrohr der Pumpe sich noch nicht unter der Glocke befindet. Inzwischen wird das Meßrohr bei geschlossenem Hahn I mit Quecksilber gefüllt, dann Hahn II abgesperrt, I langsam geöffnet, wodurch sich auch die Glocke vollständig mit Quecksilber füllt, dann I geschlossen und das Eudiometer wieder mit Hilfe der Niveaueugel mit Quecksilber gefüllt und dann die Hähne II und III geschlossen. Nun wird das Kapillarrohr der Pumpe unter die Glocke gebracht und nach Öffnen von I das Auffangen des Gases, welches durch Erwärmen des Arsenhydrids gebildet wird, im Meßrohr besorgt. Nach Beendigung des Versuches wird das Eudiometerrohr nach Schließen von I und Öffnen von II als Gasmeßgefäß verwendet und das Gasvolumen unter Atmosphärendruck abgelesen. Zwecks Absorption des in ihm enthaltenen Arsenwasserstoffes wird das mit Silbernitratlösung gefüllte Absorptiometer A bei III angeschlossen, das Gas hineingedrückt und nach Schütteln der nun feuchte, nicht absorbierte Gasrest wieder quantitativ ins Meßrohr zurückgeführt und gemessen.

Zur Kontrolle, ob der Gasrest wirklich reiner Wasserstoff war, wurde er nach jedem Versuch in der Explosionspipette verknallt. Es wurde bei allen drei Versuchen festgestellt, daß reiner Wasserstoff vorgelegen hatte.

Der Gesamtwasserstoff berechnete sich nach der thermischen Zersetzung des Arsenhydrids aus dem zuerst abgelesenen Volumen des Gases, das aus H<sub>2</sub> und AsH<sub>3</sub> bestand; dann wurde der in dem Gase vorhandene AsH<sub>3</sub> durch die Silberlösung absorbiert, der Gasrest wieder ins Eudiometerrohr geführt und gemessen und daraus auf den vorhanden gewesenen AsH<sub>3</sub> geschlossen. Das Volumen Wasserstoff, welches dem AsH<sub>3</sub> entsprach, ergab sich dann durch Multiplikation des Volumens von AsH<sub>3</sub> mit 3/2 und ergab zugezählt zu dem gefundenen Volumen Wasserstoff das Gesamtvolumen Wasserstoff, welches dem festen Arsenhydride entsprach. Es ist selbstverständlich, daß alle Messungen unter genauer Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand ausgeführt wurden, die Ablesungen der Gasvolumina erfolgten mittels Kathetometer.

Zur Bestimmung des Arsens wurde das Arsenhydrid mit Salpetersäure oxydierend gelöst, nach erfolgter Reduktion mit Ferroion als Arsentrichlorid in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Bromkalium<sup>2</sup> destilliert und das As-Ion durch Titration mit Kaliumbromat gemessen.

<sup>1</sup> Moser, Z. f. allg. u. anorg. Ch. 121 (1922), 314.

<sup>2</sup> Moser und Ehrlich, Ber. 55 (1922), 314.



Die nachstehenden Analysenergebnisse beziehen sich auf drei Präparate, die von verschiedenen Darstellungen stammten; die jeweils erhaltenen Mengen von festem, getrockneten Arsenhydrid bewegten sich zwischen 0.8 bis 1.2 g.

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 1 ..... 0.4782 g	Gesamtvolumen Gas 28.83 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> ;
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 22.28 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 8.55 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 9.83 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 32.11 cm <sup>3</sup> oder 0.603 Gew.-Prozent.	

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 2 ..... 0.1542 g	Gesamtvolumen Gas 8.70 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> .
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 7.55 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 1.15 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 1.73 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 9.43 cm <sup>3</sup> oder 0.550 Gew.-Prozent.	

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 3 ..... 0.3880 g	Gesamtvolumen Gas 22.36 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> .
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 18.08 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 4.28 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 6.42 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 24.50 cm <sup>3</sup> oder 0.567 Gew.-Prozent.	

Im Mittel von drei Versuchen: 0.573 Gew.-Prozent Wasserstoff.

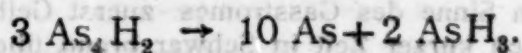
Die Bestimmung des Arsens ergab die Werte: 99.450/0, 99.520/0, 99.280/0.

Demnach sind die Mittelwerte aus den drei Versuchen:

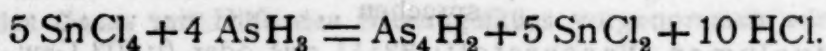
Gef.: 99.41% Arsen, 0.57% Wasserstoff;  
ber. für As<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (As<sub>2</sub>H): 99.333% Arsen, 0.667%  
Wasserstoff.

### Eigenschaften, chemisches und physikalisches Verhalten des Tetraarsendihydrids As<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Tetraarsendihydrid ist ein braunroter, amorpher Körper, dessen Farbe an Engelrot erinnert, es ist wesentlich beständiger wie das Diarsendihydrid. Trocken ist es lange Zeit unverändert haltbar, im feuchten Zustande findet nach und nach Oxydation zu Arsen statt, durch Kochen mit luftfreiem Wasser verändert es sich nicht, desgleichen ist konzentrierte Salzsäure ohne Einwirkung. Durch Kochen mit konzentrierten Laugen tritt schließlich Schwarzfärbung unter Abscheidung von Arsen ein. Wesentlich empfindlicher ist es gegen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd), von denen es in der Regel zu Arsensäure oxydiert wird. Beim Erhitzen des trockenen As<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bei Luftabschluß über 100° findet Zerfall in Arsen und Arsenwasserstoff nach folgendem Schema statt:



Die Bestimmung des Molekulargewichtes scheiterte an der Unlöslichkeit des Stoffes in den verschiedensten organischen und anorganischen Lösungsmitteln, desgleichen konnte die Bestimmung der Dampfdichte zur Feststellung des Molekulargewichtes wegen der Zersetzlichkeit des Stoffes in der Wärme nicht herangezogen werden. Seine Bildung aus  $\text{AsH}_3$  mittels Zinn-4-chlorids läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Daß das Stannichlorid hierbei zur Stannostufe reduziert wird, wurde von uns direkt nachgewiesen.

Für das Molekulargewicht  $\text{As}_4\text{H}_2$  spricht die Art des Entstehens, die auf eine schwache Oxydation des  $\text{AsH}_3$  zurückzuführen ist, in welchem das Arsen dreiwertig ist. Würde man die Formel  $\text{As}_2\text{H}$  als richtig ansehen, so müßte in ihr ein Atom Arsen zweiwertig sein, was im entschiedenen Widerspruch zu dem sonstigen Verhalten des Arsens stünde und auch deshalb unmöglich ist, weil sich der Stoff eben durch Oxydation aus  $\text{AsH}_3$  bildet. Für die Formel  $\text{As}_4\text{H}_2$  spricht schließlich noch die Analogie mit dem festen Tetraphosphordihydrid  $\text{P}_4\text{H}_2$ .

Versuche andere Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Titan-tetrachlorid und Wasserstoffsuperoxyd zur Bildung von  $\text{As}_4\text{H}_2$  heranzuziehen, hatten bisher keinen Erfolg. Nach längerem Durchleiten von Arsenwasserstoffgas durch eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Natriumarsenat bildeten sich einige Flocken eines braunen Niederschlages, die aber zu wenig waren, um einer Untersuchung unterworfen werden zu können, auch durch Änderung der Konzentration konnte keine bessere Ausbeute erhalten werden. Die beiden anderen oben genannten Stoffe reagierten überhaupt nicht mit dem Arsenwasserstoffgase.

#### 4. Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf festes Kaliumhydroxyd.

Wir machten entgegen den Erfahrungen anderer Autoren die Wahrnehmung, daß luftfreie Lösungen der Alkalihydroxyde ohne sichtbare Einwirkung auf den gasförmigen Arsenwasserstoff sind, dagegen zeigt sich, wie dies bereits auch von Reckleben bemerkt wurde, in lufthaltigen Lösungen eine zuweilen auftretende schwache Braunfärbung dieser Lösungen. Da diese Braunfärbung auch nicht durch Erhöhung der Konzentration der angewendeten Laugen vermehrt werden konnte, so entschlossen wir uns, die Versuche Recklebens mit festem Ätzkali zu wiederholen.

Versuchsanordnung: Wir leiteten  $\text{AsH}_3$  nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff über kleine Stückchen von Kaliumhydroxyd, die sich in einem Silberschiffchen in einem Glasrohre befanden. Bei einer Temperatur von 120 bis 150° bemerkte man, daß im Sinne des Gasstromes zuerst Gelb-, dann Rotfärbung des Ätzkalis eintrat, die nach kurzer Zeit in Schwarzbraun überging.



Diese Beobachtungen decken sich ebenfalls mit jenen von Reckleben, der sagt,<sup>1</sup> das daß Primärprodukt »eine fast zinnoberrote Farbe« besessen habe und die Vermutung ausspricht, daß der feste Arsenwasserstoff vielleicht eine hellere Farbe haben könnte, als man bisher angenommen hat. Die von ihm nach Verdünnen mit viel Wasser mit ammoniakalischer Silberlösung durchgeführten Analysen zeigen im Mittel den Wert von  $\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5.43$ , der also wesentlich unter dem für  $\text{As}_2\text{H}_2$  geltenden Verhältnisse  $1 : 6$  liegt.

Wir konnten nun durch Ausführung direkter Versuche mit unserem rein dargestellten Tetraarsendihydrid zeigen, daß Reckleben diesen Stoff bereits im unreinen Zustande in Händen hatte. Kocht man nämlich Tetraarsendihydrid mit konzentrierter Kalilauge, so nimmt dieser Stoff eine braunschwarze Farbe an und man erhält schließlich Arsen; noch rascher tritt derselbe Vorgang ein, wenn man das rote Arsenhydrid mit wenig Ätzkali in einer kleinen Silberschale schmilzt. Eine Analyse versprach in diesem Falle kaum Aussicht auf Erfolg, da es sich hier um sehr wenig beständige Gemische handelt und zudem wegen des gleichzeitigen Auftretens von drei verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens ( $\text{As}$ ,  $\text{As}_4\text{H}_2$  und  $\text{As}_2\text{H}_2$ ) die Silbermethode nicht zur Anwendung kommen konnte. Es ist aber von Bedeutung, daß man auch auf einem zweiten Wege zum roten Arsenhydrid gelangen kann, wenn auch so nur ein sehr unreines Produkt erhalten wird. Wäre Reckleben, dieser sonst so scharfe Beobachter, nicht von dem Gedanken durchdrungen gewesen, daß nur ein einziger fester Arsenwasserstoff existiere, so hätte er vielleicht in diesem Verhalten des  $\text{AsH}_3$  gegen Ätzkali einen Wegweiser zu weiteren Forschungen über diesen Gegenstand sehen können.

### Zusammenfassung.

1. Die Angaben von Reckleben und Scheiber werden bestätigt, wonach man durch Zersetzung von Natriumarsenid mit verdünnter Säure festes braunes Diarsendihydrid  $\text{As}_2\text{H}_2$  erhält.

2. Es wurde gezeigt, daß man denselben Stoff in einfacherer Weise durch Oxydation einer wässrigen Lösung von Arsenwasserstoff mittels Luft erhalten kann.

3. Auf der Suche nach einem Verfahren, das eine bessere Ausbeute an Diarsendihydrid ermöglichen sollte, wurde ein bisher unbekanntes rotes Arsenhydrid gefunden, das man durch Oxydation von Arsenwasserstoff mittels Stannichloridlösung erhalten kann, und dem auf Grund unserer Untersuchungen die Zusammensetzung  $\text{As}_4\text{H}_2$  und die Bezeichnung Tetraarsendihydrid zukommt.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

<sup>1</sup> Reckleben, a. a. O., p. 271.





# Die Dynamik des Malonsäureestergleichgewichtes

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Anton Matievic

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Vor einiger Zeit wurde an unserem Institut die Dynamik des Oxalsäureestergleichgewichtes untersucht und sowohl für die stufenweise Bildung des Esters wie für seine stufenweise Verseifung das vereinfachende Konstantenverhältnis gefunden.<sup>1</sup> Im folgenden wird gezeigt, daß das gleiche für die Malonsäure zutrifft. Gegenüber den Messungen von A. Kailan<sup>2</sup> sind unsere Versuche dadurch gekennzeichnet, daß sie bei konstanter Wasser- und Alkoholkonzentration durchgeführt wurden, womit die Reaktion in eine solche erster Ordnung mit Folge- und Gegenwirkung überging. Sie entsprechen der von M. H. Palomaa<sup>3</sup> getroffenen Versuchsanordnung.

Bezeichnen  $k$  und  $k'$  die Konstanten der Verseifung und Veresterung nach der zweiten Stufe, so gilt bei dem vereinfachenden Konstantenverhältnis

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{U-u_1}{U-u_2}$$

wo  $u_1$  und  $u_2$  die den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  zugehörigen Titeränderungen und  $U$  die Titeränderung zur Zeit  $\infty$  bedeuten. Nach dieser Gleichung prüft man  $k+k'$  auf seine Konstanz. Aus dem Werte von  $k+k'$  berechnet sich  $k$  und damit auch  $k'$  nach

$$U = \frac{2Ak}{k+k'}$$

wo  $A$  die Anfangskonzentration des Esters,  $2A$  also die der verseifbaren Gruppen ist.

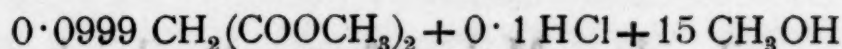
Die Messungen wurden bei 25° gemacht. Die angegebenen Mengen bedeuten Mole pro Liter,  $t$  die Zeit in Minuten,  $T$  der Titer der Lösungen in Äquivalenten pro Liter. Es wurde durch Titration von 20 cm<sup>3</sup> Probe mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

<sup>1</sup> A. Skrabal und D. Mrazek, Monatsh. f. Chem., 39 (1918), 495 und 697. Bezüglich der Berechnung der Versuche sei ein- für allemal auf die letztere der beiden Arbeiten verwiesen.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 85 (1913), 706.

<sup>3</sup> Annales acad. scient fennicae Ser. A. Tom X. No. 16.

## 1. Versuch.



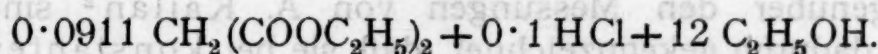
$t$	$T$	$U-u$	$10^4(k+k')$
0	0.10220	0.05130	—
564	0.10983	0.04367	2.85
1486	0.11874	0.03476	2.46
2842	0.13003	0.02347	2.90
4301	0.13659	0.01691	2.25
5885	0.14179	0.01171	2.32
13076	0.15213	0.00137	2.96
$\infty$	0.15350	0	—

Mittel ... 2.62

$$k = 0.70 \cdot 10^{-4}$$

$$k' = 1.92 \cdot 10^{-4}$$

## 2. Versuch.



$t$	$T$	$U-u$	$10^4(k+k')$
0	0.10051	0.06894	—
550	0.10384	0.06561	0.893
1485	0.10912	0.06033	0.903
2836	0.11591	0.05354	0.884
4296	0.12247	0.04698	0.898
5880	0.12873	0.04072	0.905
7741	0.13469	0.03476	0.805
10125	0.14143	0.02802	0.905
15969	0.15283	0.01662	0.893
$\infty$	0.16945	0	—

Mittel ... 0.891

$$k = 0.34 \cdot 10^{-4}$$

$$k' = 0.55 \cdot 10^{-4}$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Werte von  $k$  und  $k'$  in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. Das erste Wertepaar ist dem Versuch 1 entnommen, das zweite einer Messung von Palomaa. Letzterer Forscher hat mit 50 volumprozentigem Methylalkohol gearbeitet, was ungefähr 12.4 Mole  $\text{CH}_3\text{OH}$  pro Liter entspricht. Der letzte Wert von  $k$  ist der Hydrolyse in wässrigem Medium. Er ist der oben zitierten Arbeit aus unserem Institut entnommen. Alle Konstanten sind auf  $[\text{HCl}] = 1$  bezogen.

$\text{CH}_3\text{OH}$	15	12.4	0
$10^3 k$	0.70	0.85	1.06
$10^3 k'$	1.92	1.70	—

In gleicher Weise folgt für die Äthylversuche:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12	0
$10^3 k$	0.34	1.04
$10^3 k'$	0.55	—



Für den Methylester ergibt sich somit für die Gleichgewichtskonstante der »Gesamtveresterung« aus unserem Versuch:

$$\Omega_0 = \frac{1.92}{0.70} \cdot \frac{22.9}{15} = 4.2,$$

aus den Messungen von Palomaa:

$$\Omega_0 = \frac{1.70}{0.85} \cdot \frac{31.6}{12.4} = 5.1.$$

Die Übereinstimmung ist eine genügende, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationen von Alkohol und Wasser nicht ganz sicher stehen.

Für den Malonsäureäthylester berechnet sich aus unserem Versuch:

$$\Omega_0 = \frac{0.55}{0.34} \cdot \frac{17.6}{12} = 2.4.$$

Mit Methylalkohol verestert somit Malonsäure vollkommener als mit Äthylalkohol. Das gleiche wurde auch bei der Oxalsäure gefunden. Mit demselben Alkohol verestert Malonsäure vollkommener als Oxalsäure. Unter vergleichbaren Bestimmungen verestern und verseifen letztere Säure und ihre Ester aber rascher als Malonsäure und ihre Ester.

Aus der Gleichgewichtskonstanten der Gesamtveresterung ergeben sich die der Veresterung nach den beiden Stufen in bekannter Weise nach  $\Omega_1 = 2 \Omega_0$  und  $\Omega_2 = 0.5 \Omega_0$ .

In unseren Koeffizienten  $k$  und  $k'$  der Verseifung und Veresterung ist der etwaige Einfluß konstanter Konzentrationen enthalten. In der Tat ist  $k$  der Wasser-,  $k'$  der Alkoholkonzentration, wenn auch nicht proportional, so doch symbat. Weil aber in den Koeffizienten auch die Mediumwirkung enthalten ist, so ist aus der mangelnden Proportionalität kein Schluß auf die Ordnung der Reaktionen hinsichtlich Wasser, beziehungsweise Alkohol zulässig.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Methyl- und Äthylesters der Malonsäure in wässrigalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure als Katalysator bei 25° gemessen, sowohl für die Verseifung wie für die gegenläufige Veresterung das vereinfachende Konstantenverhältnis festgestellt, und das Estergleichgewicht aus den kinetischen Daten berechnet.





# Über ein Dimethyltetraoxyanthrachinon

Von  
Gilbert Flumiani

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck<sup>1</sup>

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

K. Brunner erhielt aus der von ihm als Homooxysalicylsäure bezeichneten Toluhydrochinoncarbonsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt, das er wegen des Verhaltens bei der Destillation mit Zinkstaub und des Ergebnisses der Analyse für ein Tetraoxyanthrachinon hielt.<sup>2</sup> Er hat jedoch die eingehendere Untersuchung des Kondensationsproduktes und des bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoffes für spätere Zeit in Aussicht gestellt.

Es oblag mir nun festzustellen, ob dieses Kondensationsprodukt ein Tetraoxyanthrachinon und der daraus gewonnene Kohlenwasserstoff ein Dimethylantracen ist.

Liegt hier wirklich ein Tetraoxyanthrachinon vor, so läßt sich schon aus dem Bildungsprozeß der Ruffreaktion sogleich ein Schluß auf die Stellung der Substituenten im Dimethyltetraoxyanthrachinon und im davon hergestellten Dimethylantracen ziehen.

Schon C. Liebermann und St. v. Kostanecki<sup>3</sup> wiesen in ihrer Abhandlung »Über einige von der Stellung bedingte Reaktionen« darauf hin, daß für das Dimethyltetraoxyanthrachinon aus der Homooxysalicylsäure Brunners die Konstitution durch die Bildung gegeben sei.

Noch sicherer konnte die Konstitution später erschlossen werden, nachdem Hans Schmid<sup>4</sup> hierorts durch die Überführung der Homooxysalicylsäure in die Hydrochinondikarbonsäure, welche Herrmann<sup>5</sup> aus Succinylobernsteinsäureester erhielt, für die später v. Baeyer<sup>6</sup> den Nachweis erbrachte, daß sie Paradioxyterephthalsäure ist, die Konstitution  $C_6H_2COOH, OH; OH; CH_3 = 1:2:5:4$  sichergestellt hat.

Aus einer Säure dieser Konstitution könnte nur ein Anthrachinonderivat und zwar ein 1, 4, 5, 8-Tetraoxy—2.6—Dimethyl—9, 10-Anthrachinon entstehen.

<sup>1</sup> Die Arbeit wurde 1914 durch den Krieg unterbrochen und nach 1919 an der Universität Zagreb beendet.

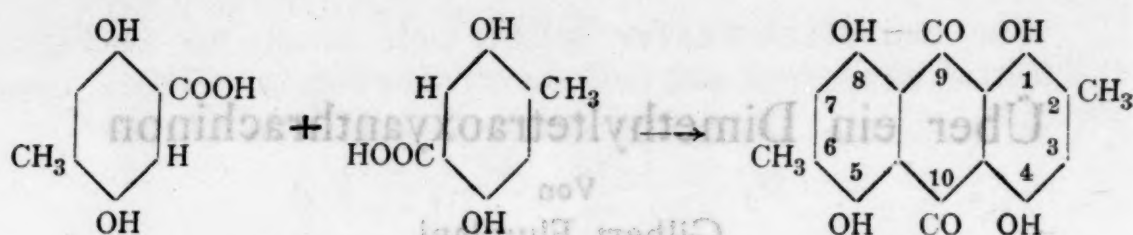
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie. 2, 466 (1881).

<sup>3</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 18, 2149 (1885).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie. 32, 444 (1911).

<sup>5</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10, 111 (1877).

<sup>6</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 19, 428 (1886).



### I. Darstellung des Kondensationsproduktes.

Die als Ausgangsmaterial dienende Homooxysalicylsäure habe ich aus Toluhydrochinon, das ich zum Teil selbst herstellte, zum Teil käuflich bezog, nach dem von Brunner<sup>1</sup> modifizierten Verfahren der direkten Einführung von Karboxylgruppen nach Senhofer und Brunner<sup>2</sup> hergestellt. Die als Rohprodukt erhaltene Säure wurde aus Wasser unter Zugabe von schwefliger Säure umkrystallisiert. Die bei 100° getrocknete Säure wurde mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure vermischt und die dabei erhaltene grüngelb gefärbte Lösung vier bis fünf Stunden einer Temperatur von 120—130° ausgesetzt. Nach dem Erkalten habe ich die Mischung allmählich in viel Wasser eingegossen, wobei sich reichlich rote Flocken ausschieden. Durch Erwärmen dieser Suspension und mehrstündiges Stehen wurde die flockige Ausscheidung dichter und konnte leicht durch mehrmaliges Dekantieren, dann auf dem Filter durch Waschen mit heißem Wasser von der Schwefelsäure befreit werden.

Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelrotes Pulver, das noch kein einheitliches Produkt darstellte. Erhitzt man nämlich davon eine Probe im Kohlensäurestrom, so bildet sich unter geringer Verkohlung ein Sublimat, das zum größeren Teil aus roten, zum kleineren Teil aus gelbgrünen Nadeln besteht. Die roten Kristalle lösen sich in Kalilauge mit grüner, beim Erwärmen blauer Farbe und werden beim Ansäuern als rote Flocken gefällt; die gelbgrünen Nadeln hingegen werden von Kalilauge mit gelbroter Farbe gelöst und geben beim Ansäuern keine Ausscheidung mehr. Zur Trennung dieser Produkte versuchte ich verschiedene Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton; die Löslichkeit des Produktes ist jedoch so gering, daß die Reinigung der Substanz damit nicht möglich war.

Erst die Anwendung von Benzoesäureäthylester, der beim Kochen das Produkt einigermaßen reichlich löste, ließ eine Reinigung durch Umkrystallisieren zu.

Beim Erkalten der vorher heiß filtrierte Lösung schied sich die Substanz als karminrotes, körnig krystallinisches Pulver ab, es wurde auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit Äther gewaschen

<sup>1</sup> Liebigs Ann. 351, 321 (1907).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 458 (1881).



und getrocknet. Diese Substanz liefert beim Sublimieren im Kohlen- säurestrom kein gelbgrünes Sublimat mehr.

Das Umkrystallisieren des Kondensationsproduktes aus Benzoe- säureäthylester ist mit großem Substanzverluste verbunden, jedoch unentbehrlich, da man sonst bei weiterer Verwendung der Substanz zu ganz unreinen Produkten gelangt. So z. B. lieferten 10 g reiner Homooxysalicylsäure etwas über 6 g bei 130° getrocknetes, rohes Kondensationsprodukt, aus welchem nach wiederholtem Um- krystallisieren aus Benzoessäureäthylester ungefähr 1 g reiner Ver- bindung gewonnen wurde.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im Kupferblock unter Anwendung eines Quecksilberthermometers für hohe Tem- peraturen konnte bei langsamem Erhitzen beobachtet werden, daß die Substanz bei 200° zusammensintert, ihre schön rote Farbe ver- liert und von 260° ab unter Zurückbleiben eines geringen ver- kohlten Rückstandes absublimiert. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 290—300° und sublimiert gleichzeitig der größte Teil fort.

Die Analyse der durch Umkrystallisieren aus Benzoessäure- äthylester, wie oben angegeben, gereinigten und bei 130° ge- trockneten Substanz ergab:

0.3212 g gaben 0.7531 g Kohlendioxyd und 0.1179 g Wasser.

Gef.: C 63.95, H 4.08%; ber. für:  $C_{16}H_{12}O_6$ , C 64.00, H 4.00%.

Der Substanz kommt also die empirische Formel eines Tetra- oxydimethylanthrachinons zu.

Zur Charakterisierung der Verbindung wurde das Absorptions- spektrum ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Dazu wurde 0.01 g Substanz in 100  $cm^3$  konzentrierter Schwefel- säure gelöst in einem planparallelen Gefäß von zirka 8 mm Dicke bei direktem Tageslicht beobachtet. Das rote Ende ist bis 690  $\mu\mu$  Wellenlänge vollständig verdunkelt, eine starke Absorption tritt dann von 630—600  $\mu\mu$  auf, dann ist noch ein Absorptionsstreifen bei 580  $\mu\mu$  bemerkbar und ist endlich von 460  $\mu\mu$  das violette Ende des Spektrums vollständig verdunkelt.<sup>1</sup>

Außerdem wurden folgende Derivate des Kondensations- produktes dargestellt.

#### Benzoylprodukt.

Die Substanz wurde mit der vierfachen Menge Benzoessäure- anhydrid fünf Stunden hindurch auf 130—135° erhitzt und nach

<sup>1</sup> C. Liebermann und St. v. Kostanecki, welche seinerzeit eine von K. Brunner zur Verfügung gestellte Probe dieser Substanz bezüglich des Färbe- vermögens und des Spektrums prüften, fanden das Spektrum dem des Chinizarins ähnlich. Liebigs Annalen. 240, 259, Anm. \*\*\* (1887).

dem Erkalten der Überschuß an Benzoesäureanhydrid mittels Äther entfernt. Um noch unverändertes Kondensationsprodukt auszuschalten, wurde die Masse durch etwa zwei Tage mit 2%iger Kalilauge stehen gelassen. Man gelangt so zu einer orangeroten Masse, deren Lösung in Benzol in der Wärme mit Tierkohle behandelt wurde. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich die letzten Spuren der in Benzol schwerlöslichen gefärbten Verunreinigungen aus. Die nun fast farblose Lösung des Benzoylproduktes wurde eingeeengt. Die Verbindung krystallisierte beim Erkalten völlig weiß aus und stellte unter dem Mikroskope feine Nadeln dar. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die Substanz einen konstanten Schmelzpunkt von 220°. Die Ausbeute betrug zirka 40%.

Die Mikroelementaranalyse nach Pregl ergab<sup>1</sup>:

4.195 mg gaben 1.55 mg Wasser, 10.89 mg Kohlendioxyd.

Gef.: C 70.80, H 4.100%; ber. für:  $C_{30}H_{20}O_8$ , C 70.84, H 3.970%.

Da die Prozente an Kohlenstoff für das ein-, drei- und viermal benzoylierte Produkt, beziehungsweise C., 68.30, 72.52 und 73.72 betragen, so lag hier nur ein zweimal benzoyliertes Derivat vor.

#### Acetylprodukt.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzoesäureäthylester gereinigte Kondensationsprodukt wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden hindurch gekocht. Nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser schied sich nach längerem Stehen im Eisschrank ein krystallisiertes Produkt ab, das in Äther, Alkohol, Benzol sehr schwer, in Eisessig sehr leicht löslich war; zum Umkrystallisieren eignete sich am besten Essigester. Daraus schied sich das Produkt in gelblich gefärbten, wetzsteinförmigen Krystallen aus, deren Menge zirka 50% des verwendeten Kondensationsproduktes betrug. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester schmolzen die Krystalle bei 235—236°.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen habe ich eine abgewogene Menge des Acetylproduktes mit 30 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure (1:2) am Rückflußkühler bis zur vollständigen Auflösung erwärmt und nach dem Abkühlen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumphosphat versetzt, sodann die Essigsäure abdestilliert und durch Titration bestimmt.

<sup>1</sup> Herr Dr. H. Lieb, damals Assistent bei Herrn Prof. Pregl, hatte die Güte, die Bestimmung auszuführen.



0.2568 g des Acetylproduktes gaben ein Destillat, das zur Neutralisation  $21.1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  Lauge benötigte.

Gef.: 35.290% Acetyl; ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6(\text{CH}_3\text{CO})_4$ , 36.750% Acetyl.

Die Bestimmung erlaubt den Schluß, daß ein vierfach acetyliertes Tetraoxydimethylantrachinon vorlag, denn ein nur dreifach acetyliertes Produkt würde bloß 30.49% Acetyl enthalten.

Das Kondensationsprodukt aus der Homooxysalicylsäure enthält demnach vier Hydroxylgruppen. Es läßt sich bei der Destillation mit Zinkstaub zu dem im folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoff reduzieren.

## II. Dimethylantracen.

Die im Wasserstoffstrom ausgeführte Destillation des Kondensationsproduktes mit Zinkstaub ergab ein festes Destillat, das aus schwach gelblichen, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht löslichen Krusten bestand, dessen Menge 20% des verwendeten Kondensationsproduktes betrug. Aus einer heiß gesättigten Lösung in 96%igen Alkohol scheidet sich das Produkt in fast rein weißen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop flache, stumpf zugespitzte Prismen darstellen. Nach dem Abpressen zwischen Papier und nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den nach abermaligem Krystallisieren gleich gebliebenen Schmelzpunkt 242—243°.

4.79 mg gaben 16.35 mg Kohlendioxyd und 3.01 mg Wasser.

Gef.: C 93.08, H 6.940%; ber. für:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , C 93.15, H 6.840%.

Die Zusammensetzung entspricht einem Dimethylantracen, dieses müßte gemäß der Konstitution des Ausgangsmaterials mit dem schon bekannten 2.6-Dimethylantracen identisch sein. Um zum Vergleiche noch zuverlässige Anhaltspunkte zu erhalten, habe ich zunächst den Kohlenwasserstoff der Oxydation mit Chromsäure unterworfen.

### Dimethylantrachinon.

Ungefähr 4 g des gereinigten Kohlenwasserstoffes wurden unter Erwärmen in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge von in Eisessig gelöstem Chromtrioxyd etwa zwölf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Eingießen in viel Wasser in Flocken abgeschiedene Oxydationsprodukt wurde auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter Sodalösung, dann mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Menge des Produktes betrug 3.5 g.

Die Substanz sublimierte im Kohlendioxydstrome in gelben Nadeln, die in Eisessig, Toluol und Nitrobenzol ziemlich leicht, in siedendem Alkohol dagegen sehr schwer löslich waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol, war der Schmelzpunkt der Krystalle konstant bei  $236^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde das Produkt mit 96%igem Alkohol gekocht, wodurch geringe Mengen einer bei  $230\text{--}233^{\circ}$  schmelzenden Substanz in Lösung gingen. Das in Alkohol ungelöst gebliebene Produkt wurde dann in Eisessig auf dem kochenden Wasserbad größtenteils gelöst, warm filtriert. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen nadelförmigen Krystalle wurden auf der Saugplatte gesammelt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen analysiert.<sup>1</sup>

7.118 mg gaben 21.30 mg Kohlendioxyd und 3.10 mg Wasser.

Gef.: C 81.63, H 4.87%; ber. für:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , C 81.36, H 5.09%.

Dieses Oxydationsprodukt ist somit ein Dimethylanthrachinon und stimmt bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse, dann der hellroten Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, der Höhe des Schmelzpunktes, der allerdings bei der analysierten Probe bei  $239^{\circ}$  lag, mit dem Dimethylanthrachinon überein, welches Chr. Seer<sup>2</sup> auf Anregung des Herrn Prof. R. Scholl im Chemischen Institute der Universität Graz aus *m*-Toluylsäurechlorid und ferner durch Oxydation des aus *m*-Xylyltolylketon entstehenden Dimethylanthracens erhalten hat.

Um ganz sicher die Identität dieser Anthrachinone festzustellen, habe ich dann noch unter genauer Einhaltung der von Chr. Seer für die Darstellung dieser Derivate angegebenen Vorschriften aus dem von mir gewonnenen Dimethylanthrachinon ein Dinitroprodukt und daraus durch Reduktion mit Natriumsulphhydrat ein Diaminoanthrachinon hergestellt, das aus Eisessig in dunkelroten Nadeln krystallisierte und bezüglich des Schmelzpunktes, der bei  $255^{\circ}$  zu beobachten war, mit dem von Seer unter Mitarbeit von A. Stanka beschriebenen Diaminodimethylanthrachinon übereinstimmte.

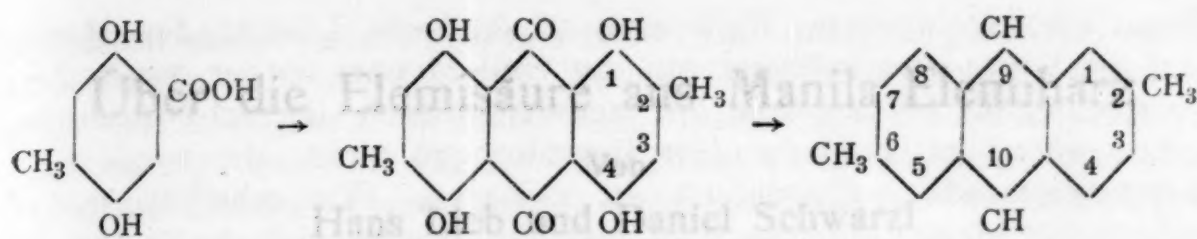
Durch den Nachweis der Identität der Dimethylanthrachinone ist auch der Beweis der Übereinstimmung des Dimethylanthracens aus dem Kondensationsprodukte der Homooxysalicylsäure mit dem von Seer erhaltenen Dimethylanthracen erbracht.

Die hier untersuchten Verbindungen führen, wie folgende Formeln überblicken lassen, genetisch zu einem 2.6-Dimethylanthracen.

<sup>1</sup> Diese Mikroanalyse hat Walter Kling, Demonstrator am Chemischen Institut der Universität Innsbruck, ausgeführt.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie. 32, 143 (1911).





Dadurch bringt die vorliegende Arbeit eine willkommene Bestätigung für die scharfsinnigen Schlüsse, welche Seer dazu zwangen, von seinem und dem schon vor ihm von R. Anschütz<sup>1</sup> und einem der von J. Lavaux<sup>2</sup> dargestellten Dimethylanthracene die 2·6-Stellung der Methylgruppen anzunehmen.

<sup>1</sup> Liebigs Annalen. 235, 319 (1886).

<sup>2</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II., 1386.

Innsbruck, 7. Jänner 1924.

Der  $\alpha$ -Elemisäure, die sich aus dem Harze leicht in wohlgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 215° gewinnen läßt, erkannte Tschirch die Formel  $C_{24}H_{34}O_4$  zu, die er durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure, sowie durch Untersuchung eines krystallisierten Kaliumsalzes und eines amorphen Silbersalzes, eines Acetyl- und eines Benzoylproduktes zu stützen suchte. Die  $\beta$ -Elemisäure wurde von ihm aus den Mutterlaugen der rohen Elemisäure, nachdem sich keine  $\alpha$ -Säure mehr krystallinisch ausgeschieden hatte, in der Weise gewonnen, daß die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag durch oftmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser zu reinigen versucht wurde. Für das schließlich erhaltene amorphe, gelblichweiße Produkt, das schon bei 75—76° schmilzt und optisch inaktiv war, wurde dann auf Grund von Elementaranalysen und einer Äquivalentbestimmung die Formel  $C_{44}H_{80}O_4$  aufgestellt. Schon Tschirch und Cremer bezweifelten die Einheitslichkeit ihrer  $\beta$ -Elemisäure und gaben der Vermutung Ausdruck, daß etwa kristallinische  $\alpha$ -Man-Elemisäure beigemischt gewesen sein könnte.

Unsere Beobachtungen sprechen dafür, daß die sogenannte  $\beta$ -Elemisäure wahrscheinlich nur ein Verharzungs- oder Umwandlungsprodukt der  $\alpha$ -Säure ist und vielleicht im ganz frisch gewonnenen Harze überhaupt nicht vorkommt.

*J. Liebig's Annalen*, 235, 319 (1886).



## Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

Von

Hans Lieb und Daniel Schwarzl

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1924)

Zu den zahlreichen natürlichen Harzen, deren genaue Untersuchung wir Tschirch und seinen Mitarbeitern verdanken, gehört auch das Manila-Elemi »weich« des Handels, das von einer auf den Philippinen einheimischen Burseracee, *Canarium commune*, stammt und allein offizinell und von der Pharmakopoe vorgeschrieben ist. Nach Tschirch besteht die Droge aus 20–25% ätherischer Öle, 20–25% Amyrin, 30–35% Maneleresen, 5–6%  $\alpha$ -, 8–10%  $\beta$ -Elemisäure neben geringen Mengen anderer Stoffe. Unter den genannten Bestandteilen ist das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und wird noch weiter eifrig studiert, während über die chemische Natur der Elemisäuren seit der Veröffentlichung Tschirchs und J. Cremers<sup>1</sup> im Jahre 1902 unseres Wissens keine weitere Mitteilung erschienen ist.

Der  $\alpha$ -Elemisäure, die sich aus dem Harz leicht in wohlgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 215° gewinnen läßt, erkannte Tschirch die Formel  $C_{37}H_{56}O_4$  zu, die er durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure, sowie durch Untersuchung eines krystallisierten Kaliumsalzes und eines amorphen Silbersalzes, eines Acetyl- und eines Benzoylproduktes zu stützen sucht. Die  $\beta$ -Elemisäure wurde von ihm aus den Mutterlaugen der rohen Elemisäure, nachdem sich keine  $\alpha$ -Säure mehr krystallinisch ausgeschieden hatte, in der Weise gewonnen, daß die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag durch oftmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser zu reinigen versucht wurde. Für das schließlich erhaltene amorphe, gelblichweiße Produkt, das schon bei 75–76° schmolz und optisch inaktiv war, wurde dann auf Grund von Elementaranalysen und einer Äquivalentbestimmung die Formel  $C_{44}H_{80}O_4$  aufgestellt. Schon Tschirch und Cremer bezweifeln die Einheitlichkeit ihrer  $\beta$ -Elemisäure und geben der Vermutung Ausdruck, daß etwas kristallinische  $\alpha$ -Man-Elemisäure beigemischt gewesen sein könnte.

Unsere Beobachtungen sprechen dafür, daß die sogenannte  $\beta$ -Elemisäure wahrscheinlich nur ein Verharzungs- oder Umwandlungsprodukt der  $\alpha$ -Säure ist und vielleicht im ganz frisch gewonnenen Harze überhaupt nicht vorkommt.

<sup>1</sup> Arch. f. Pharm. 240, 293 (1902).

Denn als wir in einem Falle eine alkoholische Lösung des Harzes auf die Säure verarbeiteten, aus der viele Monate vorher das Amyrin abgeschieden worden und die zeitweise auch in Licht gestanden war, gelang es uns trotz aller Bemühungen nicht, die sonst leicht krystallisierende  $\alpha$ -Elemisäure zu isolieren. Wir erhielten nur in reichlicher Menge ein amorphes Produkt, wie es sich auch aus den Mutterlaugen der Säure bei Verarbeitung eines frischen Harzes gewinnen läßt und das annähernd die gleichen Eigenschaften aufwies, wie die früher erwähnte  $\beta$ -Elemisäure nach Tschirch. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß schon geringfügige chemische Eingriffe die  $\alpha$ -Säure so verändern, daß sie viel leichter löslich wird und nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist, also wahrscheinlich verharzt. Von einer weiteren Untersuchung nahmen wir Abstand, weil uns die Aufstellung einer Formel für ein hochmolekulares, amorphes Produkt, dessen Einheitlichkeit sehr zu bezweifeln ist, zwecklos erschien.

Zur Gewinnung der  $\alpha$ -Elemisäure verarbeiteten wir das Harz anfangs genau nach den Angaben von Tschirch und Cremer<sup>1</sup> und konnten dabei die Säure mit der von ihnen angegebenen Ausbeute und dem gleichen Schmelzpunkte von 215° erhalten. Diesen Schmelzpunkt gibt schon E. Buri<sup>2</sup> für die aus Alkohol krystallisierte Verbindung an, er erkannte ihr jedoch die Formel  $C_{35}H_{56}O_4$  zu. Die Entscheidung über die Formel für die  $\alpha$ -Elemisäure suchten wir einerseits durch zahlreiche Elementaranalysen der auf verschiedenem Wege gereinigten Verbindung und Bestimmung des Molekulargewichtes, andererseits durch Darstellung krystallisierter Salze und Derivate zu erbringen. Dabei ergab sich aus 14 C-H-Bestimmungen ein Mittelwert, der für Kohlenstoff 78·25% und für Wasserstoff 10·32% betrug, wobei die Abweichungen zwischen den einzelnen Analysenwerten nie größer als 0·2% waren. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode wurden Werte erhalten, die zwischen 430 und 470 schwankten. Es traten dabei insofern Schwierigkeiten auf, als bei Eintragung der zweiten Pastille entweder überhaupt keine oder nur noch eine kleine Siedepunktserhöhung eintrat. Bessere Resultate erhielten wir jedoch mittels der Mikromolekulargewichtsbestimmung, der sogenannten Kampfermethode, nach Rast.<sup>3</sup> Aus diesen Befunden konnten wir den Schluß ziehen, daß weder die von Buri noch die von Tschirch und Cremer für die  $\alpha$ -Elemisäure aufgestellten Formeln richtig sein können. Alle unsere Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, daß eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{27}H_{42}O_3$  vorliegt. Dafür sprechen auch die Analysen des schon von den früher erwähnten Untersuchern gewonnenen krystallinischen Kaliumsalzes, sowie des von uns

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Arch. Pharm. 12, 385; Jahresber. d. Ch. 1878, 983.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physiol. Ch. 126, 111 (1923); Ber. 55, 1051, 3727.



dargestellten krystallisierten Natrium- und krystallisierten Silbersalzes. Ferner ergibt sich daraus, daß es sich um eine Monokarbonsäure handelt, was auch durch die Karboxylbestimmung sowie durch die Darstellung eines aus dem Silbersalze allerdings nicht in krystallisierter Form gewonnenen Monomethylesters bestätigt wird. Den Alkalisalzen kommt im lufttrockenen Zustande die Formel  $C_{27}H_{41}O_3K + 5H_2O$ , beziehungsweise  $C_{27}H_{41}O_3Na + 5H_2O$  zu. Sie enthalten also fünf Moleküle Krystallwasser, das sie beim Trocknen bei  $115^\circ$  abgeben. Das Silbersalz von der Formel  $C_{27}H_{41}O_3Ag$  konnte aus Chloroform in feinsten Krystallnadeln gewonnen werden.

Das spezifische Drehungsvermögen der von uns untersuchten Elemisäure beträgt  $[\alpha]_D^{20} = -24.48^\circ$  in Alkohol, während Tschirch und Cremer für ihre Präparate nur ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = -14^\circ 50' 50''$  in alkoholisch-ätherischer Lösung angeben. Ob ihnen falsche Beobachtungen unterlaufen sind oder ob ihre  $\alpha$ -Elemisäure tatsächlich eine andere chemische Zusammensetzung hatte und vielleicht aus einer Harzart anderer Herkunft isoliert wurde, läßt sich schwer entscheiden. Gegen diese Annahme spricht allerdings der Umstand, daß eine Reihe anderer Eigenschaften, wie die Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten gegen Kalilauge und insbesondere der Schmelzpunkt mit dem Verhalten unserer Säure genau übereinstimmt und daß ferner von uns ein Manila-Elemiharz »weich« verarbeitet wurde, das in seinem Aussehen und der quantitativen Zusammensetzung vollkommen den Angaben Tschirch's entsprach.

Unser weiteres Bestreben war, die Natur des in unserer Formel enthaltenen dritten Sauerstoffatoms aufzuklären, da ja zwei Sauerstoffatome sicher einer Karboxylgruppe angehören. Da Tschirch und Cremer in der früher erwähnten Veröffentlichung eine Acetyl- und eine Benzoylverbindung beschreiben, mußten wir von vorne herein daran denken, daß das dritte Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehört. Trotz genauer Einhaltung der von den genannten Forschern für die Darstellung der beiden Ester angegebenen Vorschriften, trotz vieler weiterer Bemühungen unter geänderten Versuchsbedingungen gelang uns weder die Darstellung einer Acetyl- noch einer Benzoylverbindung. Stets erhielten wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren das Ausgangsmaterial unverändert zurück, so daß wir an der Existenz der von Tschirch und Cremer beschriebenen Acetyl-, beziehungsweise Benzoylverbindung wohl zweifeln und annehmen müssen, daß in beiden Fällen nur eine nicht völlig gereinigte Säure vorlag. Hiefür spricht auch die geringe Abweichung der Schmelzpunkte der beiden Derivate ( $-5^\circ$ , beziehungsweise  $-10^\circ$ ) von dem der reinen Säure.

Da auch die Einwirkung von Phosphor-Pentachlorid auf die in Chloroform gelöste Elemisäure keine Aufklärung brachte — es ließ sich dabei nur ein amorphes, halogenfreies Produkt von

niedrigerem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial isolieren — versuchten wir auf oxydativem Wege über die Natur des dritten Sauerstoffatoms Aufschluß zu erhalten. Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich Chromsäure in Eisessig. Bei Anwendung einer Chromsäuremenge, die drei Sauerstoffatomen auf ein Molekül Elemisäure entsprach, gelang es uns, eine Säure zu isolieren, die aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei  $274^{\circ}$  schmolz. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln, besonders in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die Elemisäure und auch das spezifische Drehungsvermögen in Chloroform ist bedeutend größer und beträgt  $[\alpha]_D^{30} = -67.13^{\circ}$ . Wie eine größere Zahl von Analysen zeigt, ist das Oxydationsprodukt um zwei Wasserstoffatome ärmer und entspricht der Formel  $C_{27}H_{40}O_3$ , die noch durch Molekulargewichtsbestimmungen gestützt wird. Es ist ebenfalls eine Monokarbonsäure, von der ein krystallisiertes Natriumsalz dargestellt werden konnte, das im lufttrockenen Zustand sieben Moleküle Wasser enthält und der Formel  $C_{27}H_{39}O_3Na + 7H_2O$  entspricht.

Der Umstand, daß durch Chromsäure-Oxydation zwei Wasserstoffatome abgespalten werden, läßt den Schluß als wahrscheinlich erscheinen, daß aus einer sekundären Alkoholgruppe in der Elemisäure eine Ketogruppe, also aus einer Oxykarbonsäure eine Ketokarbonsäure entsteht. Wir schlagen daher vor, die  $\alpha$ -Elemisäure nunmehr als Elemolsäure und ihr Chromsäureoxydationsprodukt als Elemonsäure zu bezeichnen. Unsere Auffassung über die Ketonnatur der Elemonsäure hofften wir durch Darstellung eines Oxims oder Semicarbazons oder eines Hydrazons beweisen zu können. Trotz mehrfacher Bemühungen erhielten wir bei den Versuchen entweder nur amorphe Produkte oder das Ausgangsmaterial zurück. Wenn diese Versuche auch vorläufig noch keinen Erfolg hatten, so möchten wir doch unsere Ansicht aufrecht erhalten, zumal in der Literatur mehrfach Beobachtungen über die Unmöglichkeit, Ketone zu oximieren, vorliegen.

Bei den Versuchen, die Elemolsäure mit anderen Oxydationsmitteln, wie Bromlauge, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd abzubauen, erhielten wir einstweilen nur amorphe Produkte; ebenso liefert die Oxydation mit Salpetersäure von der Dichte 1.4, genau nach den Vorschriften von Tschirch und Cremer<sup>1</sup> ausgeführt, nur amorphe Produkte, darunter eine in Wasser unlösliche Säure, für die die genannten Forscher die Formel  $C_{88}H_{54}O_{26}$  aufstellen und ausdrücklich hervorheben, daß nur Oxydation, jedoch keine Nitrierung eingetreten sei. Tatsächlich bekommt man jedoch unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein stickstoffhaltiges

<sup>1</sup> L. c.



Oxydationsprodukt, offenbar eine Nitrosäure, deren Stickstoffgehalt auch qualitativ mittels der Probe nach Lassaigne nachweisbar ist. Diese Säure ist in Alkalien und Ammoniak mit tiefroter Farbe leicht löslich und fällt auf Zusatz von Säure in hellgelben Flocken wieder aus. Sie ist zwar in einzelnen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Toluol, sogar in der Hitze schwer löslich, scheidet sich daraus aber immer nur in amorphen Flocken ab. Auch aus konzentrierter äthylalkoholischer Lösung scheidet sie sich teilweise in gelben Flocken ab, die sich bei  $175^{\circ}$  zersetzen. Aus den Analysen der freien Säure, sowie eines allerdings auch nur im amorphen Zustand gewonnenen Silbersalzes könnte man allenfalls auf die Formel  $C_{21}H_{25}O_{10}N_3$  schließen. Doch müssen noch weitere Versuche darüber angestellt werden, da ja der Beweis der Einheitlichkeit der Verbindung nicht erbracht ist.

Schließlich sei erwähnt, daß sowohl die Elemol- wie auch die Elemonsäure ungesättigte Gruppen enthalten müssen, da ihre Lösungen in Chloroform begierig Brom verschlucken. Das Halogen wird aber als Halogenwasserstoff wieder quantitativ abgespalten und die erhaltenen Reaktionsprodukte sind amorph. Aus diesem Grunde wurden sie einstweilen noch nicht weiter untersucht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Elemolsäure ( $\alpha$ -Elemisäure).

Als Ausgangsmaterial stand uns ein von der Firma Fritz — Petzold & Süss in Wien unter Bezeichnung »Manila-Elemi optimum albissimum« bezogenes weiches Harz von salbenartiger Konsistenz und angenehmen, limonenartigen Geruch zur Verfügung, das wir anfangs nach Tschirch und Cremer<sup>1</sup>, später jedoch folgendermaßen verarbeiteten: 250 g Harz werden in einem Liter Äther gelöst, von Verunreinigungen filtriert und das Filtrat einer zwei- bis dreistündigen Wasserdampfdestillation unterworfen, um die Hauptmenge der ätherischen Öle zu entfernen. Der zurückbleibende Harzkuchen wird wieder in Äther gelöst und nun der ätherischen Lösung durch fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit 2%iger Natronlauge und nachfolgendes mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser die Harzsäuren entzogen. Statt des Äthers, von dem durch oftmaliges Ausschütteln beträchtliche Mengen verloren gehen, läßt sich als Harzlösungsmittel vorteilhaft Benzol verwenden. Aus den alkalisch-wässrigen Ausschüttlungen fallen auf Zusatz von

<sup>1</sup> L. c.

Salzsäure die rohen Harzsäuren in Form eines voluminösen, fast farblosen amorphen Niederschlages aus, dem sich nach dem Absaugen und Auswaschen durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch größere Mengen Wasser entziehen lassen. Aus der getrockneten, bräunlichen Masse läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 90—96%igem Alkohol die Elemolsäure vom scharfen Schmelzpunkt  $215^{\circ}$  mit einer Ausbeute von 5—7% gewinnen. Dabei ist nur zu beachten, daß die Ausscheidung stets längere Zeit braucht und auch aus den Mutterlaugen durch Einengen und Stehenlassen noch krystallinische Abscheidungen zu erhalten sind. Die reine Säure ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol, Azeton, Eisessig und Essigester in der Kälte schwerer, in der Hitze aber auch leicht löslich. In Alkohol ist das Löslichkeitsverhältnis ungefähr 1:70 bei Zimmertemperatur, 1:120 in der Siedehitze. Für die Analysen wurde die Säure sowohl aus Alkohol wie auch aus Eisessig umkrystallisiert und ferner über das krystallisierte Kaliumsalz gereinigt und bei  $110-120^{\circ}$  getrocknet.

5.191 mg Subst.: 14.90 mg  $\text{CO}_2$ , 4.86 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.978 mg Subst.: 11.40 mg  $\text{CO}_2$ , 3.70 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.235 mg Subst.: 12.155 mg  $\text{CO}_2$ , 3.94 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$  (414.3).

Ber.: C 78.22%, H 10.22%.

Gef.: C 78.29%, 78.16%, 78.28%, H 10.38%, 10.41%, 10.41%.

Titration: 6.588 mg Säure wurden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, der vorher mit n/100-NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert worden war und verbrauchten 1.52 cm<sup>3</sup> n/100-NaOH = 10.38% COOH; ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$  10.86% COOH.

#### Molekulargewichtsbestimmungen:

##### a) Mikrosiedepunktmethode nach Pregl.

I. Azeton als Lösungsmittel.  $L = 1.20\text{ g}$ ,  $K = 17.1$ .

$s_1 = 10.13\text{ mg}$   $\Delta_1 = 0.032^{\circ}$   $M_1 = 440$ .

$s_2 = 19.68\text{ mg}$   $\Delta_2 = \text{keine Erhöhung}$ .

II. Benzol als Lösungsmittel.  $L = 1.34\text{ g}$ ,  $K = 26.7$ .

$s_1 = 10.54\text{ mg}$   $\Delta_1 = 0.045^{\circ}$   $M_1 = 474$ .

$s_2 = 18.75\text{ mg}$   $\Delta_2 = 0.064^{\circ}$   $M_2 = 593$ .

Auch bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel waren keine günstigeren Resultate zu erhalten.

##### b) Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0.319 mg Subst. in 1.651 mg Kampfer:  $\Delta = 17^{\circ}$  (Konstante = 38).

Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$ : M 414.3.

Gef.: M 432.



Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikro-Polarisationsapparat nach E. Fischer (Alkohol als Lösungsmittel):

$$\begin{aligned} d &= 0.7975 & c &= 1.757 & \alpha_D^{19} &= -0.43^\circ \\ p &= 2.21 & l &= 100 \text{ mm} & [\alpha]_D^{19} &= -24.48^\circ \end{aligned}$$

### Salze der Elemolsäure.

#### a) Kaliumsalz.

1 g Elemolsäure mit überschüssiger 10%iger Kalilauge erwärmt, bildet eine kleisterartige Masse, die erst auf Zusatz etwa eines Liters Wasser beim Kochen in Lösung geht. Nach dem heißen Filtrieren wird auf ein kleines Volumen eingeeengt, aus dem sich das Kaliumsalz in blendend weißen, dünnen Krystallnadeln abscheidet. Da beim Waschen mit reinem Wasser sofort hydrolytische Spaltung eintritt, werden die Reste der überschüssigen Lauge unter Verwendung von immer mehr und mehr verdünnter Lauge gewegewaschen. Das Kaliumsalz ist in allen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, leicht löslich, kann aber daraus nicht krystallisiert gewonnen werden. Es scheidet sich stets als amorphe, kleisterartige Masse ab. Es ist nur in einem großen Volumen verdünnter Lauge in der Hitze löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Das lufttrockene Salz enthält fünf Moleküle Wasser.

6.646 mg Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

1.108 mg H<sub>2</sub>O = 16.67% H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>K.5H<sub>2</sub>O: 16.61% H<sub>2</sub>O.

5.008 mg lufttrockene Subst.: 0.809 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 7.25% K.

Ber.: 7.20% K.

5.544 mg krystallwasserfreie Subst.: 1.082 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 8.76% K.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>K: 8.64% K.

3.825 mg lufttrockene Subst.: 8.38 mg CO<sub>2</sub>, 3.31 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>K.5H<sub>2</sub>O: C 59.72%, H 9.49%.

Gef.: C 59.75%, H 9.68%.

#### b) Natriumsalz.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen vollkommen denen des Kaliumsalzes. Es enthält im lufttrockenen Zustand ebenfalls fünf Moleküle Krystallwasser.

4.863 mg Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

0.841 mg H<sub>2</sub>O = 17.30% H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>Na.5H<sub>2</sub>O: 17.11% H<sub>2</sub>O.

4.679 mg lufttrockene Subst.: 0.617 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.27\%$  Na.

Ber.: 4.37% Na.

4.022 mg krystallwasserfreie Subst.: 0.690 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5.55\%$  Na.

Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{Na}$ : 5.27% Na.

4.160 mg krystallwasserfreie Subst.: 11.33 mg  $\text{CO}_2$ , 3.60 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{Na}$ : C 74.26%, H 9.47%.

Gef.: C 74.28%, H 9.68%.

### c) Silbersalz.

2 g Kaliumsalz werden in der Wärme in überschüssigem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten ein Überschuß von 5%iger alkoholischer Silbernitratlösung zugefügt. Das Silbersalz fällt sofort in Form einer weißen, amorphen, gelatinösen, in heißem Alkohol löslichen Masse aus, die sich nur schwer absaugen läßt und am besten auf einen Tonteller gestrichen wird. Dabei färbt sie sich allmählich schwach rotviolett. Die getrocknete, hornartige Masse löst sich sehr schwer in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, leicht jedoch in Chloroform. Zur Reinigung wird daher das amorphe Salz in Chloroform gelöst, vom überschüssigen Silbernitrat filtriert und die Chloroformlösung langsam auf ein kleines Volumen eingedunstet. Dabei krystallisiert das Silbersalz in feinen, weißen Nadeln aus und wird für die Analyse noch einmal aus Chloroform unter möglichster Vermeidung des Lichtes, unter dessen Wirkung es sich dunkel färbt, umkrystallisiert. Für die Analyse wird es im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

3.120 mg Subst.: 7.10 mg  $\text{CO}_2$ , 2.27 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.332 mg Subst.: 0.879 mg Ag.

Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{Ag}$ : C 62.16%, H 7.93%, Ag 20.70%.

Gef.: C 62.07%, H 8.14, Ag 20.24%.

### Mono-Methylester.

Das Silbersalz der Elemolsäure wird in Äther suspendiert und die Suspension mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Allmählich wird die anfangs weiße Suspension durch ausgeschiedenes Jodsilber gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, die ätherische Lösung mit stark verdünnter Natronlauge und hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, um allenfalls vorhandene freie Säure vollständig zu entfernen. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter wird der Äther verdunstet. Der Rückstand bildet eine glasige Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und sich daraus nicht krystallinisch ausscheidet. Daher weichen die gefundenen Werte auch etwas stärker von den berechneten ab. Für die Analysen wird



die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

4.815 mg Subst.: 13.61 mg CO<sub>2</sub>, 4.36 mg H<sub>2</sub>O. — 4.086 mg Subst.: 1.905 mg AgJ.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>: C 78.44%, H 10.35%, OCH<sub>3</sub> 7.24%.

Gef.: C 77.08%, H 10.13%, OCH<sub>3</sub> 6.16%.

Versuche, den Methylester durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Lösung des Kaliumsalzes, sowie die Versuche mit trockenem Chlorwasserstoffgas und einer methylalkoholischen Lösung der Säure lieferten stets das Ausgangsprodukt zurück.

### Darstellung der Elemonsäure.

2 g Elemolsäure werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und zu dieser Lösung nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig zugesetzt, wobei sich die Lösung sofort grün färbt. Nach halbstündigem Erhitzen und nach dem Abdestillieren der halben Menge Eisessig wird der Rest in einen großen Überschuß von Wasser gegossen und dadurch das Reaktionsprodukt ausgefällt. Es ist in heißem Eisessig leicht löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen allmählich in feinen, weißen Nadeln aus. Da jedoch unverändertes Ausgangsmaterial noch beigemischt zu sein scheint, muß mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert werden, bis schließlich Konstanz des Schmelzpunktes erreicht ist. Das Oxydationsprodukt schmilzt scharf bei 274°, ist in der Kälte in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig schwer löslich, in Äther und Aceton in der Kälte nur sehr wenig löslich, in Chloroform leicht löslich. 1 g dieses Produktes löst sich etwa in 300 cm<sup>3</sup> Alkohol, Essigester oder Benzol in der Wärme. Für die Analysen wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

3.013 mg Subst.: 8.68 mg CO<sub>2</sub>, 2.61 mg H<sub>2</sub>O. — 3.395 mg Subst.: 9.79 mg CO<sub>2</sub>, 3.03 mg H<sub>2</sub>O. — 4.280 mg Subst.: 12.84 mg CO<sub>2</sub>, 3.83 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (412.3): C 78.58%, H 9.78%.

Gef.: C 78.57%, 78.66%, 78.63%; H 9.69%, 9.99%, 10.01%.

Titration: 10.04 mg Säure, in 20 cm<sup>3</sup> neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator 1.04 cm<sup>3</sup> n/45-NaOH = 10.36% COOH. Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> 10.91% COOH.

### Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0.257 mg Substanz in 1.651 mg Kampfer geben eine Schmelzpunktsdepression von  $\Delta = -13^\circ$ .

Molekulargewicht Ber.: 412.3.

Gef.: 469.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikro-Polarisationsapparat nach E. Fischer (Lösungsmittel Chloroform):

$$\begin{array}{lll} d = 1.4732 & c = 1.609 & \alpha_D^{130} = -1.08^\circ \\ p = 1.090 & l = 100 \text{ mm} & [\alpha]_D^{130} = -67.13^\circ \end{array}$$

### Natriumsalz der Elemonsäure.

50 mg Elemonsäure werden mit 10 cm<sup>3</sup> n/10-Na OH längere Zeit erhitzt und dabei das Natriumsalz als kleisterartige Masse erhalten, die erst auf Zusatz eines großen Wasserüberschusses in Lösung geht. Dampft man hierauf auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in farblosen, weißen Nadeln ab. Die weitere Isolierung sowie die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen vollkommen denen des Natriumsalzes der Elemolsäure. Nur der Krystallwassergehalt beträgt 7H<sub>2</sub>O.

5.252 mg Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

1.191 mg H<sub>2</sub>O = 22.68% H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>Na.7H<sub>2</sub>O: 22.50% H<sub>2</sub>O.

3.778 mg lufttrockene Subst.: 0.470 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4.03% Na.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>Na.7H<sub>2</sub>O: 4.10% Na.

3.492 mg krystallwasserfreie Subst.: 0.595 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 5.52% Na.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>Na.7H<sub>2</sub>O: 5.30% Na.

4.553 mg lufttrockene Subst.: 9.65 mg CO<sub>2</sub>, 3.82 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>Na.7H<sub>2</sub>O: C 58.81%, H 9.53%.

Gef.: C 57.81%, H 9.37%.

Die Versuche, auch das Kaliumsalz in analoger Weise in krystallisiertem Zustande darzustellen, gelangen nicht. Stets schied sich das Kaliumsalz in öligen Tröpfchen ab, die zwar allmählich fest, jedoch nicht krystallinisch wurden.

### Einwirkung der Salpetersäure auf die Elemolsäure nach Tschirch.

1 g Elemolsäure wird in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird hierauf in Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag ausscheidet, während die darüber stehende Flüssigkeit deutlich gelbe Farbe beibehält. Der Niederschlag ist in Natronlauge, Soda und Ammoniak unter starker Rotfärbung leicht löslich. Daraus scheidet sich das Produkt auf Zusatz von Säure wieder amorph ab, während gleichzeitig die Farbe von rot in gelb umschlägt. Dieses gelbe, amorphe Oxydationsprodukt ist löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Essigester, Chloroform, sehr wenig löslich dagegen in kaltem Benzol, Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff; in der Hitze ist es in diesen Lösungsmitteln ebenfalls schwer löslich und scheidet sich beim Kühlen stets in gelben, amorphen Flocken zum Teil wieder aus. Das Produkt zeigt einen Zersetzungspunkt von 175°.

4.523 mg Subst. bei 115° im Vakuum getrocknet:

8.815 mg CO<sub>2</sub>, 2.13 mg H<sub>2</sub>O.



Gef.: C 53.15%, H 5.27%.

5.937 mg Subst. (736 mm, 12°): 0.454 cm<sup>3</sup> N = 8.89%.

5.307 mg im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Subst.: 10.12 mg CO<sub>2</sub>, 2.85 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 52.01%, H 6.00%.

Diese Werte stimmen annähernd auf die Formel C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>, wofür berechnet sind C 52.59%, H 5.22%, N 8.77%.

Das Silbersalz dieser Säure wurde gewonnen, indem die Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung zum Trocknen eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und nun alkoholische Silbernitratlösung zugesetzt wurde. Dabei scheidet es sich als amorpher, rotbrauner Niederschlag aus, der in Alkohol und Chloroform unlöslich ist.

Das im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Produkt ergab folgende Analysenwerte:

5.122 mg Subst.: 7.24 mg CO<sub>2</sub>, 2.01 mg H<sub>2</sub>O, 1.567 mg Ag.

Gef.: C 38.55%, H 4.39%, Ag 30.59%.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>: C 36.37%, H 3.34%, Ag 31.14%.

Diphenylcarbazon (Dco)



und Diphenylcarbazon (Dco)



Das Dco wurde von Cazeuville als Muttersubstanz auch jeder gefärbten Salze angesehen, die durch Umsetzung des Dc mit Metallverbindungen und Metallen entstehen, wobei die Farbe auf eine chromophore Gruppe —N=N— zurückgeführt wurde. Diese Annahme erklärt sich aus der Vorstellung, daß in gefärbten organischen Verbindungen bestimmte chromophore Gruppen enthalten sein müßten, die im Dc fehlen. Nach unseren heutigen Anschauungen besitzen aber ungesättigte Einzelatome, beziehungsweise ein durch den hervorgerufenen innermolekulären Affinitätsausgleich farbgebende Eigenschaften, weshalb das Fehlen von chromophoren Gruppen im Dc es nicht notwendig macht diese Verbindung, welche noch ein ungesättigtes O-Atom enthält, von der Bildung gefärbter Metallsalze auszuschließen. Dazu kommt, daß, falls die Ansicht von Cazeuville zu Recht besteht, bei der Bildung von Metallsalzen stets auch ein gleichzeitiger Oxydationsprozeß Dc → Dco erfolgen müßte. Diese Annahme erscheint noch gerechtfertigt bei der Umsetzung des Dc mit Hg (II)-, Cu (II)-salzen und mit Chromaten und bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Dc, was einer Begünstigung einer Autoxydation durch OH<sup>-</sup> gleichkäme; sie erscheint aber nicht mehr gerechtfertigt bei der von uns (siehe 4. Mitteilung) angewendeten Methode der Einwirkung von Metallsalzen, die keine Oxydationsmittel darstellen (Cd, Zn, Mg), auf Dc in neutraler alkoholischer Lösung; außerdem haben wir um jede Mitwirkung des Luftsauer-





# Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(II. Mitteilung)

Von

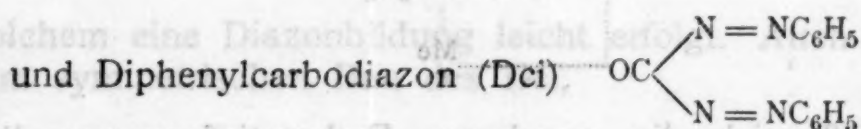
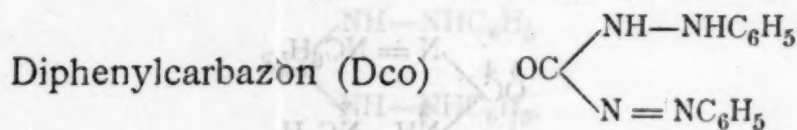
F. Feigl und A. F. Lederer

(Aus dem II. chemischen Universitätsinstitut)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1924)

## 2. Über das Diphenylcarbazon und dessen Salze sowie über das vermeintliche Diphenylcarbodiazon.

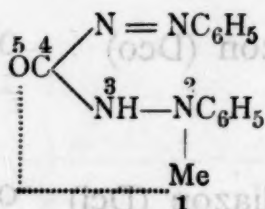
Als Oxydationsprodukte des Dc werden in der Literatur die beiden folgenden Verbindungen beschrieben:



Das Dco wurde von Cazeneuve als Muttersubstanz auch jener gefärbten Salze angesehen, die durch Umsetzung des Dc mit Metallverbindungen und Metallen entstehen, wobei die Farbe auf die chromophore Gruppe  $\text{—N}=\text{N—}$  zurückgeführt wurde. Diese Annahme erklärt sich aus der Vorstellung, daß in gefärbten organischen Verbindungen bestimmte chromophore Gruppen enthalten sein müßten, die im Dc fehlen. Nach unseren heutigen Anschauungen besitzen aber ungesättigte Einzelatome, beziehungsweise ein durch sie hervorgerufener innermolekularer Affinitätsausgleich farbgebende Eigenschaften, weshalb das Fehlen von chromophoren Gruppen im Dc es nicht notwendig macht, diese Verbindung, welche noch ein ungesättigtes O-Atom enthält, von der Bildung gefärbter Metallsalze auszuschließen. Dazu kommt, daß, falls die Ansicht von Cazeneuve zu Recht besteht, bei der Bildung von Metallcarbazonen stets auch ein gleichzeitiger Oxydationsprozeß  $\text{Dc} \rightarrow \text{Dco}$  erfolgen müßte. Diese Annahme erscheint noch gerechtfertigt bei der Umsetzung des Dc mit Hg (II)-, Cu (II)-salzen und mit Chromaten und bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Dc, was einer Begünstigung einer Autoxydation durch  $\text{OH}'$  gleichkäme; sie erscheint aber nicht mehr gerechtfertigt bei der von uns (siehe I. Mitteilung) angewendeten Methode der Einwirkung von Metallsalzen, die keine Oxydationsmittel darstellen (Cd, Zn, Mg), auf Dc in neutraler alkoholischer Lösung; außerdem haben wir um jede Mitwirkung des Luftsauer-

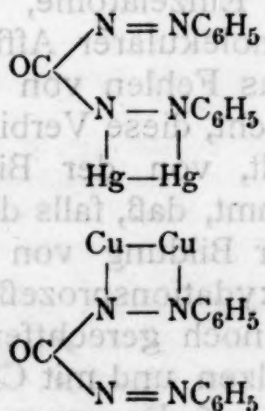
stoffs auszuschließen, auch Zinkdialkyl im H-Strom auf Dc einwirken lassen und sind dabei zu einer Verbindung gelangt, die ganz gleich gebaut war, wie eine Cd-Verbindung, die ohne Ausschluß des Luftsauerstoffes aus  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  und Dc hergestellt wurde. Auch eine von Cazeneuve angegebene Methode zur Darstellung des KDco durch Einwirkung von metallischem Kalium auf eine toluolische Dc-Lösung läßt eine gleichzeitige Oxydation unwahrscheinlich erscheinen.

Der Nachweis, daß Dc zur Bildung gefärbter innerer Komplexsalze befähigt ist, schließt die Möglichkeit gefärbter Carbazonsalze natürlich nicht aus, jedenfalls ist aber hierfür der chromophoren Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-$  nicht jene Bedeutung beizulegen, wie es Cazeneuve getan hat, sondern es dürfte sich auch hier die Färbung aus der Bildung von fünfgliedrigen inneren Komplexsalzen erklären, wie nachstehende Formel zeigt, welche auch der von uns festgestellten Ersetzbarkeit lediglich der 2, 2-Wasserstoffatome im Dc Rechnung trägt (siehe I. Mitteilung):



Auch läßt sich die ungeheure Farbvertiefung von lichtgelb nach tiefviolett, wie sie durch Eintritt von Metall in das Dco erfolgt, wohl nicht aus der Anwesenheit der chromophoren Gruppe allein erklären.

Obige Formel gestattet wohl eine konstitutive und koordinative Auflösung der Salze des Dco mit einwertigen Metallen (z. B. des K- oder Na-Salzes), nicht aber einer Verbindung mit der zweiwertigen -Hg-Hg- und -Cu-Cu-Gruppe, für welche Cazeneuve die Formeln



und analog

angenommen hat.

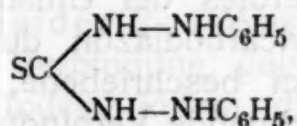
Eine Möglichkeit hierfür fanden wir bei Untersuchungen über das Diphenylcarbodiäzon.

Das Dci wurde von Cazeneuve durch Selbstzersetzung von  $\text{Cu}_2\text{Dco}$  in chloroformischer und Silber-Dco in verdünnt

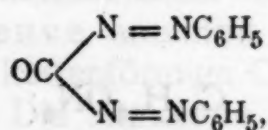


alkoholischer Lösung erhalten.<sup>1</sup> Sowohl über die Herstellung, als auch über die Eigenschaften des Dci bestehen sehr bemerkenswerte Widersprüche und Unstimmigkeiten. Zunächst ist die Selbstzersetzung des Cupro- und Silber-Dco auffällig; erstere erfolgt in einer Lösung des  $\text{Cu}_2\text{Dco}$  in käuflichem Chloroform, nicht aber in sorgfältig gereinigtem. Nach den Angaben Cazeneuve's soll durch Selbstzersetzung entstandenes Dci aus siedendem Wasser umkrystallisierbar sein, andererseits sich schon unter  $100^\circ$  zersetzen.

Durch Einwirkung von KOH auf Dci soll wieder KDco rückgebildet werden, welches seinerseits nach den Angaben desselben Autors aus  $\text{Dc} + \text{KOH}$  entsteht. Demnach würde KOH unter sonst ganz gleichen Bedingungen das einmal reduzierend, das anderemal oxydierend wirken. Zudem haben Fischer und Besthorn gefunden,<sup>2</sup> daß Dc und Dco weder durch  $\text{MnO}_2$  noch durch gelbes  $\text{HgO}$  in Dci übergeführt werden kann, ganz im Gegensatz zu dem analog gebauten Thiodiphenylcarbazonid



bei welchem eine Diazonbildung leicht erfolgt. Auch erscheint es bei dem symmetrischen Bau des Dci,



nicht leicht verständlich, warum bei der Einwirkung von Br lediglich ein Dibromadditionsprodukt entstehen soll, wie sich nach der Analyse von Cazeneuve ergibt, und nicht ein Tetrabromkörper.

Um die hier beschriebenen Unklarheiten zu beseitigen, stellten wir Dci nach den von Cazeneuve beschriebenen Methoden her.<sup>3</sup> Durch sorgfältige Reinigung gelangten wir zu einer Verbindung, die sich nicht unter  $100^\circ$ , sondern erst bei  $164^\circ$  unter heftiger Explosion zersetzte. Eine schnellere Reinigung gelang uns durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Pyridin und Alkohol, die gleichfalls zu einem Körper vom Zersetzungspunkt  $164^\circ$  führte. Die Verbrennung der so erhaltenen Verbindung lieferte folgende Werte:

Gef.: C 65.100% H 4.870% Ber. für Dco: C 64.970% H 5.030%

64.92

Dci: 65.52 4.23

64.97

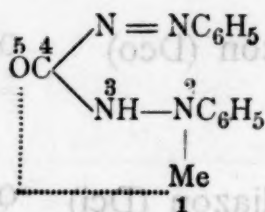
<sup>1</sup> C. r. 130 (1900), 1562; Bl. (3) 25 (1901), 376.

<sup>2</sup> A. 212, 321 (1882).

<sup>3</sup> L. c.

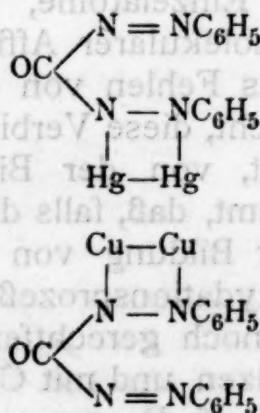
stoffs auszuschließen, auch Zinkdialkyl im H-Strom auf Dc einwirken lassen und sind dabei zu einer Verbindung gelangt, die ganz gleich gebaut war, wie eine Cd-Verbindung, die ohne Ausschluß des Luftsauerstoffes aus  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  und Dc hergestellt wurde. Auch eine von Cazeneuve angegebene Methode zur Darstellung des KDco durch Einwirkung von metallischem Kalium auf eine toluolische Dc-Lösung läßt eine gleichzeitige Oxydation unwahrscheinlich erscheinen.

Der Nachweis, daß Dc zur Bildung gefärbter innerer Komplexsalze befähigt ist, schließt die Möglichkeit gefärbter Carbazonsalze natürlich nicht aus, jedenfalls ist aber hierfür der chromophoren Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-$  nicht jene Bedeutung beizulegen, wie es Cazeneuve getan hat, sondern es dürfte sich auch hier die Färbung aus der Bildung von fünfgliedrigen inneren Komplexsalzen erklären, wie nachstehende Formel zeigt, welche auch der von uns festgestellten Ersetzbarkeit lediglich der 2, 2-Wasserstoffatome im Dc Rechnung trägt (siehe I. Mitteilung):



Auch läßt sich die ungeheure Farbvertiefung von lichtgelb nach tiefviolett, wie sie durch Eintritt von Metall in das Dco erfolgt, wohl nicht aus der Anwesenheit der chromophoren Gruppe allein erklären.

Obige Formel gestattet wohl eine konstitutive und koordinative Auflösung der Salze des Dco mit einwertigen Metallen (z. B. des K- oder Na-Salzes), nicht aber einer Verbindung mit der zweiwertigen -Hg-Hg- und -Cu-Cu-Gruppe, für welche Cazeneuve die Formeln



und analog

angenommen hat.

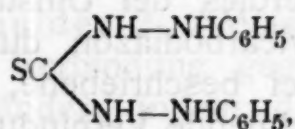
Eine Möglichkeit hierfür fanden wir bei Untersuchungen über das Diphenylcarbodiazon.

Das Dci wurde von Cazeneuve durch Selbstzersetzung von  $\text{Cu}_2\text{Dco}$  in chloroformischer und Silber-Dco in verdünnt

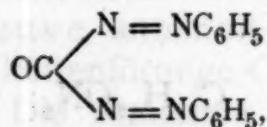


alkoholischer Lösung erhalten.<sup>1</sup> Sowohl über die Herstellung, als auch über die Eigenschaften des Dci bestehen sehr bemerkenswerte Widersprüche und Unstimmigkeiten. Zunächst ist die Selbstzersetzung des Cupro- und Silber-Dco auffällig; erstere erfolgt in einer Lösung des  $\text{Cu}_2\text{Dco}$  in käuflichem Chloroform, nicht aber in sorgfältig gereinigtem. Nach den Angaben Cazeneuve's soll durch Selbstzersetzung entstandenes Dci aus siedendem Wasser umkrystallisierbar sein, andererseits sich schon unter  $100^\circ$  zersetzen.

Durch Einwirkung von KOH auf Dci soll wieder KDco rückgebildet werden, welches seinerseits nach den Angaben desselben Autors aus  $\text{Dc} + \text{KOH}$  entsteht. Demnach würde KOH unter sonst ganz gleichen Bedingungen das einmal reduzierend, das anderemal oxydierend wirken. Zudem haben Fischer und Besthorn gefunden,<sup>2</sup> daß Dc und Dco weder durch  $\text{MnO}_2$  noch durch gelbes  $\text{HgO}$  in Dci übergeführt werden kann, ganz im Gegensatz zu dem analog gebauten Thiodiphenylcarbазid



bei welchem eine Diazonbildung leicht erfolgt. Auch erscheint es bei dem symmetrischen Bau des Dci,



nicht leicht verständlich, warum bei der Einwirkung von Br lediglich ein Dibromadditionsprodukt entstehen soll, wie sich nach der Analyse von Cazeneuve ergibt, und nicht ein Tetrabromkörper.

Um die hier beschriebenen Unklarheiten zu beseitigen, stellten wir Dci nach den von Cazeneuve beschriebenen Methoden her.<sup>3</sup> Durch sorgfältige Reinigung gelangten wir zu einer Verbindung, die sich nicht unter  $100^\circ$ , sondern erst bei  $164^\circ$  unter heftiger Explosion zersetzte. Eine schnellere Reinigung gelang uns durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Pyridin und Alkohol, die gleichfalls zu einem Körper vom Zersetzungspunkt  $164^\circ$  führte. Die Verbrennung der so erhaltenen Verbindung lieferte folgende Werte:

Gef.: C 65.100% H 4.870% Ber. für Dco: C 64.970% H 5.030%

64.92

Dci: 65.52 4.23

64.97

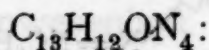
<sup>1</sup> C. r. 130 (1900), 1562; Bl. (3) 25 (1901), 376.

<sup>2</sup> A. 212, 321 (1882).

<sup>3</sup> L. c.

Die Gegenüberstellung der gefundenen Werte und der für Dco und Dci berechneten zeigt, daß hier zweifellos Dco und nicht Dci vorliegt.

Der hohe Zersetzungspunkt erklärt die Möglichkeit, den Körper aus Wasser umzukristallisieren und Cazeneuve dürfte demnach eine noch unreine Verbindung untersucht haben. Bei der Annahme eines Dci ist mangels eines substituierbaren Wasserstoffes eine Salzbildung mit KOH nur dadurch zu erklären, daß KOH in seine 3 Atome zerfällt, wobei der Sauerstoff auf das Lösungsmittel oxydierend wirkt. Bei der Annahme eines Dco ist die Salzbildung hingegen ohne weiteres durch H-Substitution erklärbar. Auch die von Cazeneuve beobachtete Addition von 2 Br-Atomen an das vermeintliche Dci läßt den Schluß zu, daß ein Körper vorliegen muß, in welchem eine Br-Addition nur an zwei Stellen möglich ist (was beim Dco der Fall ist). Analyse und Eigenschaften beweisen demnach, daß es sich um ein Dco und nicht um ein Dci handelt, für dessen Nichtexistenz überdies der Umstand spricht, daß es nicht analog zum Thiodiphenylcarbodiazon durch Oxydation herstellbar ist. Da die bisher als Dci beschriebene, nach unseren Versuchen jedoch als Dco zu bezeichnende Verbindung durchaus andere Eigenschaften besitzt als das in der Literatur beschriebene Dco (hergestellt durch Zersetzung des KDco mit verdünnter Schwefelsäure) erscheint uns die Annahme einer Isomerie für diese beiden Verbindungen gerechtfertigt.



Hergestellt aus dem K-Salz:

Hergestellt aus dem Cu- oder Ag-Salz.

Farbe: Orangerot.

Farbe: Weiß.

Löslichkeit: Wasserunlöslich, organische Lösungsmittel löslich.

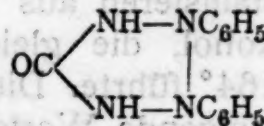
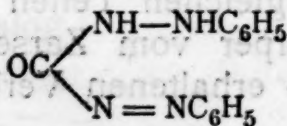
Löslichkeit: Wasserlöslich, organische Lösungsmittel löslich.

Zersetzungspunkt: 157° unter Gasentwicklung.

Zersetzungspunkt: 164° unter Explosion.

Bildet mit Metallsalzen gefärbte Verbindungen.

Bildet mit Metallsalzen keine Verbindungen.

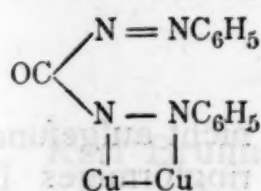


Formel I erklärt ohne weiteres die Bildung farbiger Metallsalze, da in einer 2-Stellung noch ein ersetzbares H-Atom vorhanden ist; da dieses in Formel II fehlt, ist auch das Unvermögen zur Salzbildung erklärt. Die Reaktion der Verbindung II mit KOH und die Br-Addition muß durch Ringaufspaltung erklärt werden.

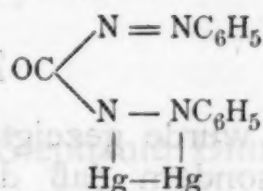
In einer früheren Mitteilung haben wir nachgewiesen, daß eine Metallsubstitution nur an 2, 2'-H-Atomen des Dc und Dco erfolgen



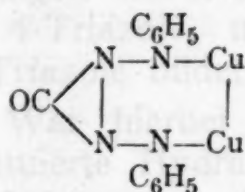
kann. Demgemäß können die Cazeneuve'schen Formeln für das Cupro- und Mercurosalz



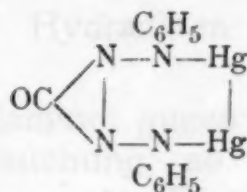
und



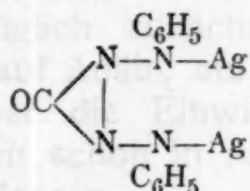
nicht zu Recht bestehen. Wir nehmen für diese Verbindungen Substitution beider 2-H-Atome an, wodurch die nachstehenden Formeln zustandekommen:



und

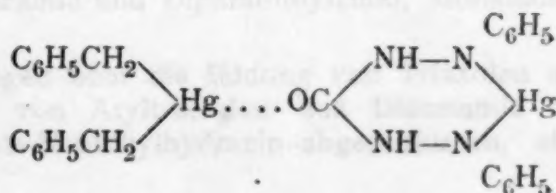
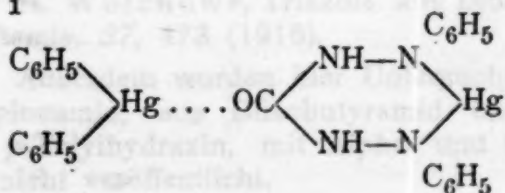


Durch den Ersatz beider 2-, 2-Wasserstoffatome durch Metall wird der Charakter der Verbindung gegenüber den einfach substituierten Carbazonen geändert, indem die ersteren im Gegensatz zu den letzteren in Lösung leicht zersetzlich sind. Durch diese Zersetzung entsteht das ringförmige Dco (II), wobei also die Ringstruktur trotz Austritt des Metalls erhalten geblieben ist. Wären die doppelt substituierten Metallcarbazon analog den einfachen gebaut, — wie es Cazeneuve annimmt — so müßte bei der Zersetzung auch das gleiche kettenförmige Carbazon (I) entstehen, was aber nicht der Fall ist. Die Annahme einer Ringformel für das Cupro- und Mercurosalz erscheint also auch aus diesen Gründen gerechtfertigt. Die außerordentlich rasche Zersetzlichkeit des Silber-salzes, welches aus diesem Grunde nicht isoliert werden kann, führt uns auch zur Annahme folgender Konstitution für dasselbe:



Da Ag nicht zweiwertig auftritt, ein Ringschluß also nicht erfolgen kann, zerfällt die Verbindung sofort wieder unter Bildung von ringförmigem Dco. Wie aus der I. Mitteilung hervorgeht, ist es uns auch gelungen zwei Mercuriverbindungen herzustellen, in welchen das Hg beide 2-H-Atome des Dc ersetzt.<sup>1</sup>

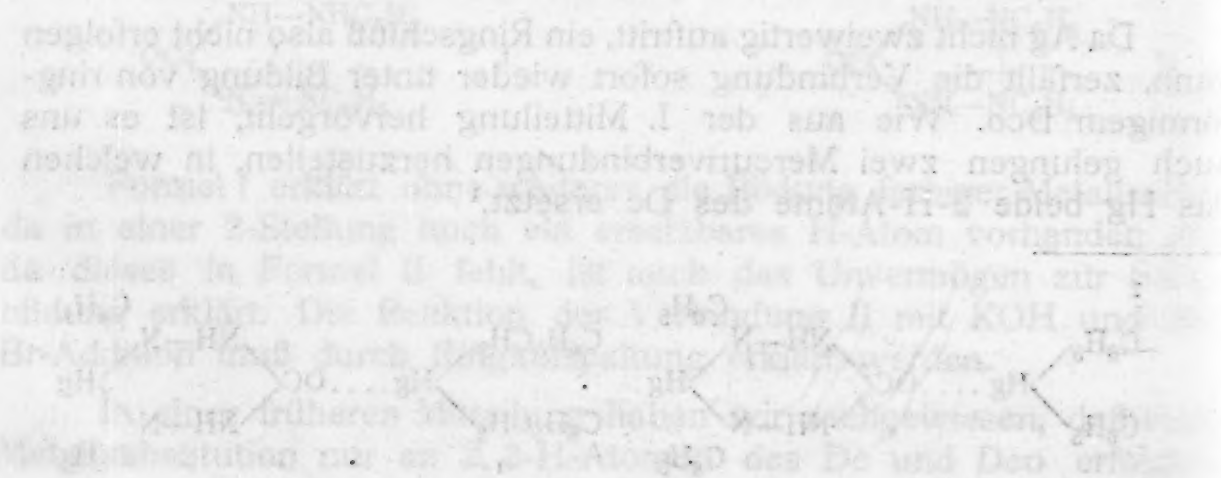
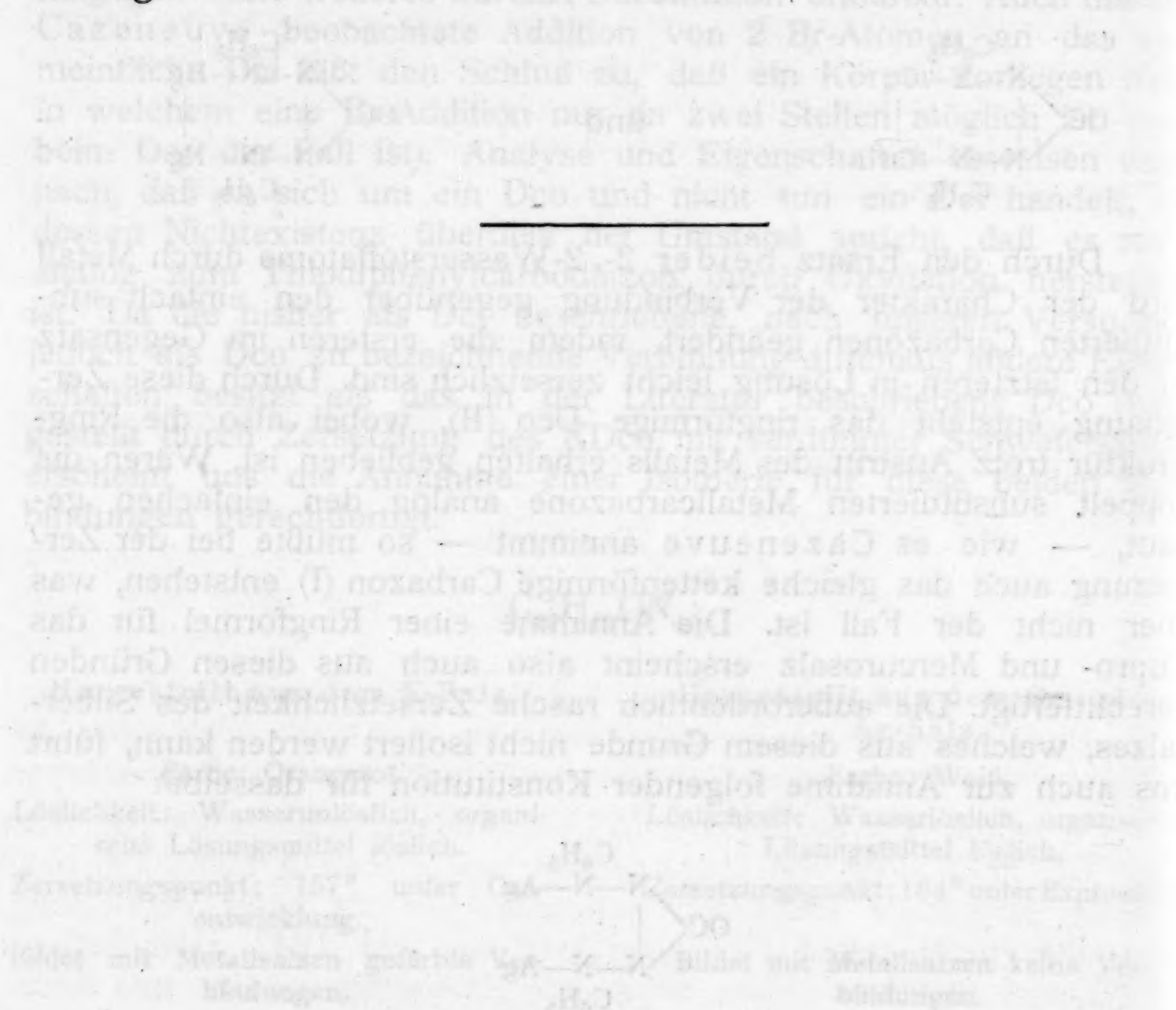
1



In ihrer leichten Selbstzersetzlichkeit schließen sich diese Verbindungen den oben erwähnten Carbazonen des Cu, Hg und Ag an.

### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß ein Dci bisher noch nicht aufgefunden wurde, sondern daß das vermeintliche Dci ein ringförmiges Dco und mit dem kettenförmigen Dco isomer ist. Das ringförmige Dco entsteht nur aus solchen Salzen, deren beide 2-H-Atome durch Metall ersetzt sind, was deren Selbstzersetzlichkeit in Lösung bedingt.





# Zur Kenntnis der Diacylamine

## I. Mitteilung

Von

Karl Brunner, Walfried Seeger und Stephanie Dittrich

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Seit einer Reihe von Jahren hierorts durchgeführte Untersuchungen mit Diacylaminen ergaben, daß sie mit Semikarbazid 1, 2, 4-Triazole, mit primären aromatischen Hydrazinen 1-Aryl, 2, 4-Triazole bilden.<sup>1</sup>

War hierbei das Verhalten der Diacylamine gegen monosubstituierte Hydrazine Gegenstand der Untersuchung, so drängte sich bei systematischer Prüfung des Verhaltens der Diacylamine die Frage auf, wie etwa sich Diacylamine gegen disubstituierte, sogenannte sekundäre Hydrazine verhalten.

Ein mit Diacetamid und asymmetrischem Methylphenylhydrazin ausgeführter Versuch ließ erkennen, daß sich hierbei kein Triazolderivat bildete, wie schon aus theoretischen Gründen vorauszusehen war, daß aber doch nach der Destillation unter vermindertem Druck neben Acetylmethylphenylhydrazin eine neue, gegen Lackmus kräftig alkalisch reagierende Base nachweisbar war.

Mit der Untersuchung und der Aufklärung der Natur dieser Base wurde Herr Walfried Seeger betraut, der hierüber im folgenden Abschnitt berichtet.

Endlich sollte noch untersucht werden, wie sich Diacylamine gegen primäre und sekundäre aromatische Amine verhalten.

Die zweite angeschlossene Arbeit, die Frl. Stephanie Dittrich ausführte, bringt diesbezüglich zunächst die Resultate der Einwirkung von Dibenzamid auf Anilin, auf Methylanilin und Diphenylamin. Untersuchungen über die Einwirkung von Diacetamid auf aromatische Amine wurden schon in Angriff genommen, sind aber bisher noch nicht abgeschlossen.

Diese und die vorher angeführten Untersuchungen ergaben, daß Diacylamine mit primären Hydrazinen Triazolderivate, mit

<sup>1</sup> K. Brunner, Monatshefte für Chemie, 36, 509 (1915).

W. Miller, Dibutyramid und Dipropyltriazol, Monatshefte für Chemie, 36, 929 (1915).

H. Wolchowe, Triazole aus Dibenzamid und Diparatoluyramid, Monatshefte für Chemie, 37, 473 (1916).

Außerdem wurden hier Untersuchungen über die Bildung von Triazolen aus Dipropionamid, aus Diisobutyramid und von Aryltriazolen aus Diacetamid mit *o*, *m*, *p*-Tolylhydrazin, mit Alpha- und Beta-Naphthylhydrazin abgeschlossen, aber noch nicht veröffentlicht.

sekundären unsymmetrischen Hydrazinen Hydrazidine, mit aromatischen Aminen Amidine liefern.

Demnach scheinen Diacylamine ebenso wie Nitrile zu reagieren, von denen durch die vor zwanzig Jahren im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden von R. Walther<sup>1</sup> begonnenen, von A. Lottermoser<sup>2</sup> und R. Engelhardt<sup>3</sup> fortgesetzten Untersuchungen bekannt ist, daß Nitrile der aromatischen Reihe, allerdings nicht auch solche der aliphatischen, bei Gegenwart von Natriummetall in der Wärme mit primären Hydrazinen Triazole, mit sekundären Hydrazinen Hydrazidine, mit aromatischen Aminen Amidine bilden, deren Entstehen aus Nitrilen August Bernthsen<sup>4</sup> fast zwanzig Jahre vorher unter anderen Versuchsbedingungen festgestellt hatte.

Zufolge dieses analogen Verhaltens der Diacylamine und der Nitrile könnte man im Hinblick auf die beim Erhitzen der Diacylamine beobachtete Spaltung in Nitril und Säure vermuten, daß die mit den Diacylaminen hier erreichten Bildungen von Triazolen, Hydrazidinen und Amidinen überhaupt nur den daraus entstandenen Nitrilen zuzuschreiben wären.

Diese Vermutung wird durch folgende Beobachtungen widerlegt.

Die Bildung von Dimethyltriazol aus Diacetamid und Semikarbazidsalz konnte schon in wässriger Lösung nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden.

Auch Dimethylphenyltriazol entsteht schon in wässriger Lösung beim Erwärmen von Diacetamid mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade.

Die Bildung von Benzenylphenylamidin aus Dibenzamid und Anilin erfolgte unter anderen Versuchsbedingungen. Sie konnte nach dem Verfahren von Walther und Lottermoser, nämlich durch Kochen der Benzollösung mit Natrium nicht erzielt werden, sondern nur nach Bernthsens Verfahren durch Erhitzen von Dibenzamid mit salzsaurem Anilin, dabei aber schon im offenen Gefäß und bei so niedriger Temperatur, daß, wie ein Kontrollversuch erkennen ließ, aus Benzonitril und salzsaurem Anilin eine Amidinbildung noch nicht nachweisbar war.

Die in den eingangs zitierten Arbeiten nachgewiesene Bildung von Triazolen, der im folgenden experimentell erbrachte Nachweis der Bildung von Methylphenyläthylenhydrazidin, von Benzenylphenylamidin ist somit den Diacylaminen als solchen zuzuschreiben und ihnen eigentümlich.

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chem., 50, 91 (1894).

<sup>2</sup> Journal f. prakt. Chem., 54, 113 (1896).

<sup>3</sup> Journal f. prakt. Chem., 54, 143 (1896).

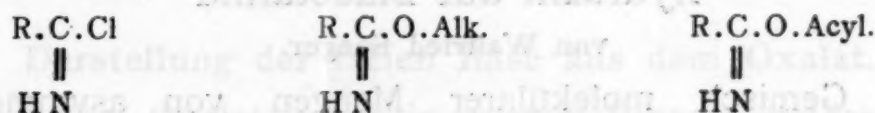
<sup>4</sup> Liebigs Ann., 184, 348 und 358 (1877).

Liebigs Ann., 192, 1 (1878).

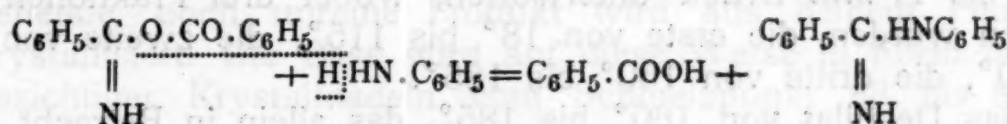


Wenn immerhin bei der Einwirkung der Diacylamine auf die hier herangezogenen primären und sekundären Basen mitunter das Auftreten der acylierten Basen gegenüber der Menge des entstandenen Hydrazidins und Amidins vorherrscht, so läßt sich doch diese eigentümliche Wirkung der Diacylamine mit der seit den Forschungen von O. Wallach<sup>1</sup> bekannten Amidinbildung aus Imidchloriden und der von A. Pinner<sup>2</sup> zuerst nachgewiesenen Bildung von Amidinen aus den salzsauren Imidoäthern, ferner mit dem Entstehen von Hydrazidinen und 1, 2, 4-Triazolderivaten bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther<sup>3</sup> in Parallele stellen.

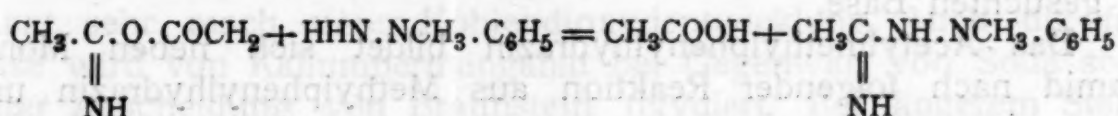
Faßt man das Diacylamin nicht, wie üblich, als N-acyl-Verbindung, sondern mit Mumm<sup>4</sup> als O-acyl-Verbindung auf, so kann man beim Überblicken folgender Zusammenstellung die Übereinstimmung des Verhaltens der Imidchloride, der Imidoäther und der Diacylamine gegen Basen erwarten.



Für die Bildung des Amidins aus Dibenzamid und Anilin wäre dann folgende Auffassung zulässig:



Für die im folgenden untersuchte Einwirkung von Diacetamid auf asymmetrischen Methylphenylhydrazin, die zu einem Hydrazidin führte, wäre der Vorgang, wie folgt, zu deuten:



Endlich könnte die Bildung eines Triazolderivates aus Diacetamid und Phenylhydrazin, entgegen der früheren Erklärung,<sup>5</sup> als das Resultat zweier aufeinander folgender Prozesse angenommen werden. Zunächst erfolgt, wie oben, unter Austritt von Essigsäure die Bildung eines Hydrazidins, auf das dann noch ein zweites

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 184, 121 (1877).

<sup>2</sup> A. Pinner und Fr. Klein, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 10, 1889 (1877).

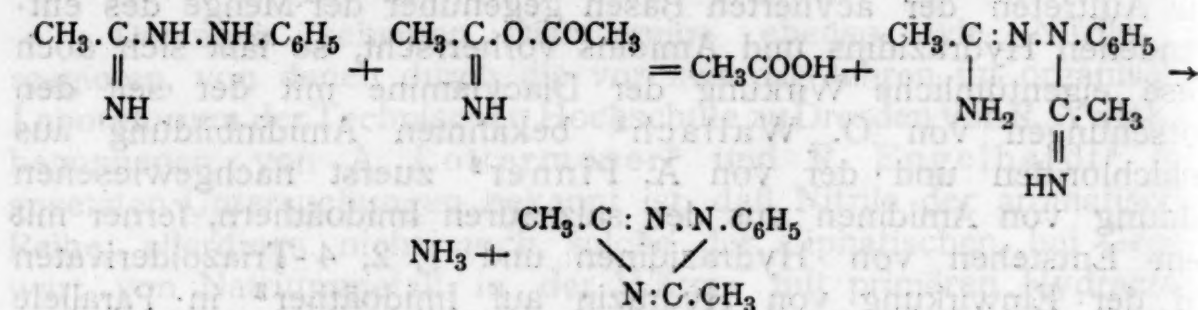
<sup>3</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 26, 2126 (1893); 27, 984 (1894).

<sup>4</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 43, 886 (1910) und

Otto Mumm, Hugo Hesse, Hans Volquartz, ibid. 48, 379 (1915).

<sup>5</sup> K. Brunner, Monatshefte f. Chem., 36, 518 (1915).

Molekül Diacetamid einwirkt, wodurch unter Austritt von Essigsäure, wie folgende Formeln erläutern:



eine Verbindung<sup>1</sup> entsteht, die unter Abspaltung von Ammoniak sich zum Triazolring schließt, ähnlich wie A. Pinner die Bildung von Diphenyltriazol aus Dibenzonylhydrazidin erklärte.<sup>2</sup>

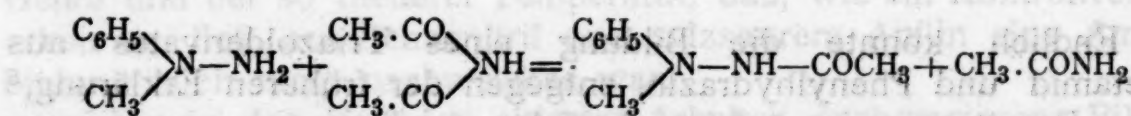
## I. Über die Einwirkung von asymmetrischem Methylphenylhydrazin auf Diacetamid

von Walfried Seeger.

Ein Gemisch molekularer Mengen von asymmetrischem Methylphenylhydrazin, Diacetamid und zehnpromzentiger Essigsäure wurde 24 Stunden hindurch auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch dann einer fraktionierten Destillation bei 13 bis 17 mm Druck unterworfen, wobei drei Fraktionen aufgefangen wurden, die erste von 18° bis 115°, die zweite von 115 bis 160°, die dritte von 160° bis 185°.

Das Destillat von 160° bis 185°, das allein in Betracht kam, bildete eine gelbbraune, zähflüssige Masse, welche stark alkalisch reagierte und deren wässrige Lösung mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag gab. Sie besteht im wesentlichen, wie die spätere Untersuchung zeigte, aus Acetylmethylphenylhydrazin, neben wenig der gesuchten Base.

Das Acetylmethylphenylhydrazin bildet sich neben Monacetamid nach folgender Reaktion aus Methylphenylhydrazin und Diacetamid:



### Oxalat der Base.

Als einziger geeigneter Ausgangsstoff zur Gewinnung der freien Base erwies sich das Oxalat, dessen Darstellung im folgenden beschrieben sei.

Die ätherische Lösung der Fraktion III (welche zweckmäßig durch Auskrystallisierenlassen bei niedriger Temperatur von der

<sup>1</sup> Eine derartige Verbindung konnte allerdings nicht aufgefunden werden.

<sup>2</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 27, 988 (1894).



Hauptmenge des Acetylmethylphenylhydrazins befreit wurde) wird mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in trockenem Äther versetzt, wobei sich das Oxalat der Base sofort, und zwar zunächst in öliger Form abscheidet. Erst nach mehrtägigem Stehen wird die Masse fest. Das noch unreine Oxalat wird durch nochmalige Fällung mit Äther aus alkoholischer Lösung gereinigt. Schmelzpunkt 129 bis 130°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0.2053 g gaben 0.3905 g CO<sub>2</sub> und 0.1076 g H<sub>2</sub>O.

0.1785 g     26.6 cm<sup>3</sup> N (7°, 710 mm).

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C 52.17, H 5.97, N 16.6;

gef. C 51.89, H 5.86, N 16.78%.

Dieses Oxalat stellt ein schwach rötlich-weißes krystallinisches Pulver dar, welches saure Reaktion zeigt und in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich ist.

#### Darstellung der freien Base aus dem Oxalat.

Das reine Oxalat wird in wenig Wasser gelöst und mit Barythydrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und im Filtrat die Base mit Äther ausgeschüttelt. Das durch Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene braungelb aussehende, noch unreine Produkt wird aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Die Base wird auf diese Weise in Form farbloser durchsichtiger Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83 bis 84° erhalten. Das so dargestellte Produkt ist ein luftbeständiger, nicht wasseranziehender Körper von stark alkalischer Reaktion, der in Wasser ziemlich, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich ist.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Kaliumpermanganat sehr rasch unter Kohlendioxydentwicklung. Auch die freie Base wird von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda sofort unter Abscheidung von Braunstein oxydiert. Bei längerem Stehen der Base in Berührung mit starken Säuren tritt tiefe Violettfärbung ein. Die freie Base sowie auch ihr Pikrat und Oxalat geben mit konzentrierter Chromsäure eine stark blutrote, einige Minuten anhaltende Färbung, welche Reaktion auch das Acetylmethylphenylhydrazin, nicht aber freies Methylphenylhydrazin zeigt. Bemerkenswert erscheint die außerordentliche Beständigkeit der Base sowohl gegen die Einwirkung konzentrierter heißer Salzsäure als auch gegen kochende Fehling'sche Lösung.

Die Mikroanalyse nach Pregl ergab folgende Werte:

4.900 mg gaben 1.109 cm<sup>3</sup> N (20° 730 mm).

4.339 mg     3.140 mg H<sub>2</sub>O, 10.540 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>: N 25.77, C 66.28, H 8.04,

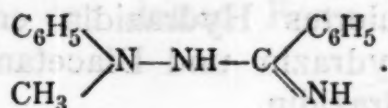
gef. N 25.33, C 66.25, H 8.10%.





Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß es gelang, diesen Körper auch noch auf anderen Wegen herzustellen, die vollen Einblick in seine Struktur ermöglichten.

R. Engelhardt<sup>1</sup> hat bereits im Jahre 1896 solche Hydrazidine durch Einwirkung von asymmetrischen disubstituierten Hydrazinen auf aromatische Nitrile unter dem Einflusse von Natrium dargestellt. Er beschreibt in der oben genannten Arbeit die Gewinnung der Methylphenylbenzenylhydrazidins aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Benzonitril und nimmt für das erhaltene Reaktionsprodukt foldenden inneren Bau an:



Die Annahme nun, daß sich das Methylderivat durch Einwirkung von Acetonitril auf Methylphenylhydrazin müßte gewinnen lassen und daß es mit dem aus Diacetamid und Methylphenylhydrazin hergestellten basischen Körper identisch sein könnte, hatte große Wahrscheinlichkeit für sich, zumal eine unter Umständen gleiche Wirkungsweise von sekundären Säureamiden und Nitrilen dadurch bewiesen erscheint, daß die Einwirkung monosubstituierter Hydrazine sowohl auf sekundäre Säureamide wie auch auf die entsprechenden Nitrile zur Bildung von Triazolabkömmlingen führt.

Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch den Versuch in überraschender Weise bestätigt. Wegen Raummangels muß von der Beschreibung der Versuchsanordnung abgesehen werden. Erwähnt sei lediglich, daß die Identität des gewonnenen Körpers mit der aus Diacetamid hergestellten Base durch verschiedene Reaktionen, wie Bestimmung des Schmelzpunktes des Pikrats (Mischprobe), des Schmelzpunktes der freien Base u. a. einwandfrei festgestellt wurde.

Engelhardt sagt zwar in einer Anmerkung p. 175 l. c., daß ein von ihm unternommener Versuch mit Acetonitril zu keinem faßbaren Ergebnis geführt hätte. Allerdings läßt sich die gesuchte Base auf dem von ihm eingeschlagenen Weg — Ausziehen mit Äther — nicht abscheiden, wohl aber bei Anwendung fraktionierter Destillation.

Noch ein zweiter Weg zur Darstellung der Base wurde gefunden, und zwar in der Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Acetimidoäthyläther. Es wurde hier im wesentlichen nach den Angaben von Hugo Voswinckel<sup>2</sup> gearbeitet, der aus Phenylhydrazin und Acetimidoäther das Phenyläthenylhydrazidin gewann.

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chem., 1896, Bd. 54, p. 167 ff. R. Engelhardt: »Über die Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.«

<sup>2</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 35, 3272 (1902).

Die Ausbeute an Base beträgt bei Verwendung von Diacetamid etwa 7% der theoretischen; auch mit Acetonitril oder Acetimidäther gelang es nicht, eine reichlichere Ausbeute zu erzielen. Ebenso waren zu diesem Zwecke vorgenommene Abänderungen der Versuchsbedingungen ergebnislos.

### Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß durch Einwirkung eines asymmetrischen disubstituierten Hydrazins auf ein aliphatisches sekundäres Säureamid ein substituiertes Hydrazidin entsteht. Aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Diacetamid entsteht, also das Methylphenyläthylenhydrazidin.

Als neue Körper wurden in reinem Zustande dargestellt die Base selbst, ferner ihr Pikrat und Oxalat, das Dibenzoylmethylphenyläthylenhydrazidin und das Jodmethylanlagerungsprodukt der Base.

## II. Einwirkung von Dibenzamid auf aromatische Amine

von Stephanie Dittrich.

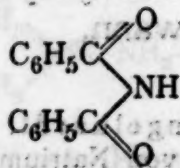
In der voranstehenden Arbeit des Herrn Seeger wurde erwiesen, daß Diacetamid mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin ein Hydrazidin liefert, daß also Diacylamine nicht bloß bezüglich der Bildung von Triazolderivaten, sondern auch bezüglich der Hydrazidinbildung ein den Nitrilen ähnliches Verhalten zeigen.

Es schien demnach von vornherein wahrscheinlich, daß Diacylamine auch im Verhalten gegen aromatische Amine mit den Nitrilen übereinstimmen, daß sie also wie Nitrile mit aromatischen Aminen Amidine bilden.

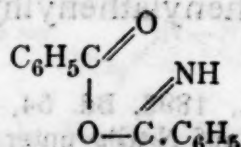
Da in der Literatur hauptsächlich die Darstellung von Amidinen aus aromatischen Nitrilen behandelt wurde und daher zum Vergleich die etwa resultierenden Basen gegeben waren, wurde die Einwirkung von Aminen auf ein aromatisches Diacylamin, und zwar auf das erste und auch am leichtesten darstellbare Glied dieser Säureamide, auf Dibenzamid untersucht.

### a) Synthese des Benzenylphenylamidins aus Dibenzamid und Anilin.

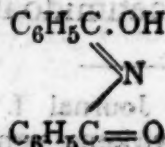
Beim Dibenzamid sind drei tautomere Formen möglich:



I



II

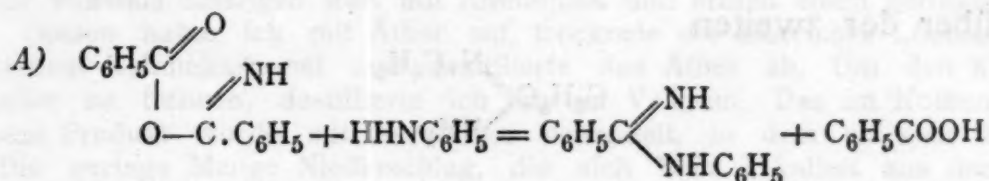


III

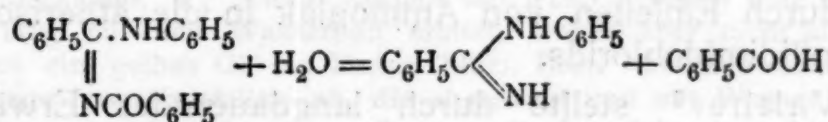
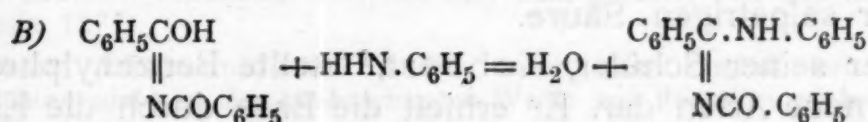


Die Formel I läßt die Bildung von Benzenylphenylamidin nicht ohne weiteres erklären.

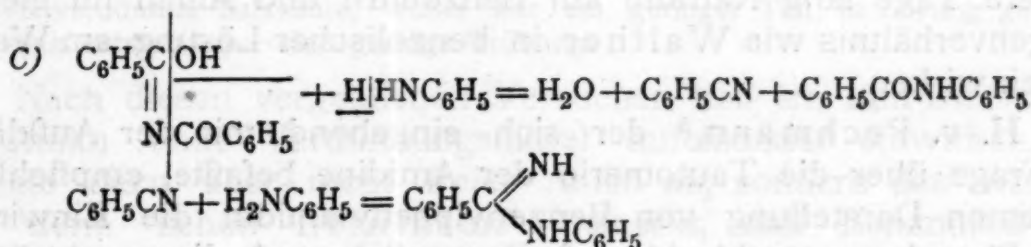
Nach Formel II könnte die Bildung von Benzenylphenylamidin durch die Einwirkung von Anilin folgendermaßen stattfinden:



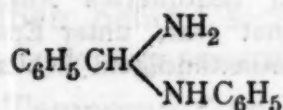
Aber auch nach der dritten Form läßt sich der Vorgang erklären:



Nach der dritten Form besteht noch eine zweite Möglichkeit die Bildung des Benzenylamidins und des Benzanilids, das ebenfalls nachgewiesen wurde, zu erklären:



Benzenylphenylamidin wurde zuerst von Bernthsen<sup>1</sup> aus Benzothiamid und Benzonitril und dann aus Benzonitril und salzsaurem Anilin durch zwei- bis dreitägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre dargestellt. Er erhielt auch bereits eine Reihe von Salzen und untersuchte das Verhalten der Base gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.<sup>2</sup> Bernthsen gelang auch die Reduktion der Base zu



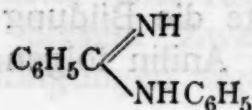
durch Natriumamalgam.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 184, 350 (1877).

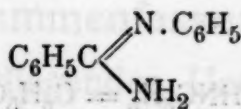
<sup>2</sup> Liebigs Ann., 192, 31 (1878).

<sup>3</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 13, 918 (1880).

Auf Grund der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Monophenylbenzenylamidin bevorzugte Bernthsen die Formel



gegenüber der zweiten



die er ursprünglich angenommen hatte.

Später beschäftigte sich Lossen<sup>1</sup> mit der Untersuchung der Amidine und richtete sein Augenmerk hauptsächlich auf ihr Verhalten zur salpetrigen Säure.

Einer seiner Schüler, Kobbelt,<sup>2</sup> stellte Benzenylphenylamidin auf zwei neue Arten dar. Er erhielt die Base durch die Einwirkung von Anilin auf salzsauren Benzimidäther und nach einer zweiten Methode durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Benzanilidimidchlorids.

R. Walther<sup>3</sup> stellte durch langdauerndes Erwärmen von 1 Mol Anilin mit 2 Mol Benzonitril und 2 Mol Natrium Benzenylphenylamidin her. Er fand den Schmelzpunkt der Base zu 114° und erhielt ein gut krystallisierendes Diacetylprodukt.

Walthers Versuche nahm Lottermoser<sup>4</sup> auf. Er ließ mehrere Tage lang Natrium auf Benzonitril und Anilin im gleichen Mengenverhältnis wie Walther in benzolischer Lösung am Wasserbad einwirken.

H. v. Pechmann,<sup>5</sup> der sich eingehend mit der Aufklärung der Frage über die Tautomerie der Amidine befaßte, empfiehlt zur bequemen Darstellung von Benzenylphenylamidin die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid und die nachträgliche Umsetzung des Reaktionsproduktes mit konzentriertem Ammoniak.

Das für die Versuche der Amidinbildung verwendete Dibenzamid wurde nach Krafft<sup>6</sup> aus Benzonitril und stark rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Um Dibenzamid mit Anilin unter Bildung eines Benzenylamidins in Reaktion zu bringen, habe ich zuerst das bei Benzonitril und Anilin erfolgreiche Verfahren von Walther und Lottermoser anzuwenden versucht. Zu diesem Zwecke wurden Dibenzamid und frisch destilliertes Anilin in äquivalenten Mengen in Benzol, das mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet war, unter Erwärmen gelöst und metallisches Natrium dazugegeben. Nach neunstündigem Erhitzen des Reaktionsgemenges am

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 265, p. 129 (1891).

<sup>2</sup> Liebigs Ann., 265, p. 136 (1891).

<sup>3</sup> Journal f. prakt. Chem., 50, 91 (1894).

<sup>4</sup> Journal f. prakt. Chem., 54, 118 (1896).

<sup>5</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 30, 1782 (1897).

<sup>6</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 23, 2390 (1890).



Rückflußkühler auf dem Wasserbade war das Natrium größtenteils in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten wurde das Benzol abgesaugt, der Niederschlag mit Alkohol übergossen, um noch unzersetztes Natrium zu beseitigen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die salzsaure wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um die Benzoessäure zu entfernen. Dann versetzte ich die salzsaure Lösung, der im Vakuum der Äther vollends entzogen war, mit Ammoniak und erhielt einen geringen Niederschlag. Diesen nahm ich mit Äther auf, trocknete die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumkarbonat und destillierte den Äther ab. Um den Rückstand vom Anilin zu trennen, destillierte ich ihn im Vakuum. Das im Kolben zurückgebliebene Produkt wurde mit Petroläther behandelt, in dem es sich zum Teil löste. Die geringe Menge Niederschlag, die sich beim Erkalten aus dem Petroläther abschied, reichte gerade für eine Schmelzpunktbestimmung. Die Substanz schmolz bei  $106^{\circ}$ .

Der in Salzsäure nicht lösliche Teil des Reaktionsproduktes wurde mit verdünntem Alkohol behandelt und bestand zum größten Teil aus Monobenzamid (Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ ).

Nachdem Dibenzamid und Anilin unter dem Einfluß von Natrium in neutraler Lösung nicht in der beabsichtigten Weise zur Reaktion zu bringen waren, versuchte ich sie in saurer Lösung aufeinander einwirken zu lassen.

2 g Dibenzamid, 1 g Anilin wurden mit 5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 15 cm<sup>3</sup> Wasser 24 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, wobei aber nicht alles in Lösung ging, sondern ein gelbes Öl am Boden blieb. Beim Abkühlen schied sich eine reichliche Menge von Krystallen ab, die abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz war  $160^{\circ}$  und ließ sie als Benzanilid erkennen. Das Filtrat wurde im Vakuum destilliert, um die Essigsäure zu entfernen. Den Rückstand nahm ich mit Wasser auf, versetzte ihn mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und schüttelte die Lösung mit Äther aus. Nach dem Entfernen des Äthers destillierte ich im Vakuum bei 30 mm Druck und  $91^{\circ}$ , um das Anilin wegzubringen. Den Rückstand versetzte ich mit verdünnter Salzsäure, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging. Mit Ammoniak entstand nur eine geringe Trübung.

Nach diesen vergeblichen Versuchen ließ ich nun Dibenzamid und Anilin ohne Verdünnungsmittel aufeinander einwirken. Ich wendete dazu aber nicht freies Anilin an, sondern das salzsaure Salz, denn schon Bernthsen<sup>1</sup> bemerkt, daß Benzonitril und freies Anilin sehr schwer miteinander in Reaktion zu bringen sind, Benzonitril und salzsaures Anilin aber leicht Benzenylphenylamidin geben. Daher war auch zu erwarten, daß Dibenzamid leichter mit salzsaurem als mit freiem Anilin reagiere.

Dibenzamid (2 g) und salzsaures Anilin (1.2 g) — aus konzentrierter Salzsäure und Anilin dargestellt — wurden in äquivalenten Mengen gemischt und in einer Reibschale innig verrieben. Das Gemisch wurde dann in einem Kölbchen mit langem Hals im Paraffinbad erhitzt. Im Kolben befand sich ein Thermometer, ebenso im Paraffinbad. Bei  $137^{\circ}$  Innentemperatur schmolz das Gemisch.

Nun wurde bei einer Temperatur von  $140$  bis  $145^{\circ}$  eine Stunde lang erhitzt. Während des Erhitzens entwich Chlorwasserstoff. Dann wurde erkalten gelassen und das Gemisch mit Äther ausgezogen, um die Benzoessäure, die nach der Gleichung A), p. 9 entstehen würde, zu trennen.

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 184, 349, Anmerkung (1877).

Dabei blieb ein großer Teil der Schmelze ungelöst. Die ätherische Lösung wurde mit doppelkohlensaurem Natron versetzt, um ihr die Benzoessäure zu entziehen. Beim Übersättigen mit Salzsäure fiel tatsächlich eine schwer lösliche Säure heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt, der bei  $120^{\circ}$  lag, als Benzoessäure erkannt wurde. Der Äther, dem die Benzoessäure entzogen war, wurde abdestilliert. Es blieb ein Rückstand zurück, der mit Petroläther gewaschen wurde; aus Benzol umkrystallisiert, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von  $127^{\circ}$ , was auf Monobenzamid hinwies.

Der vom Äther nicht gelöste Teil der Schmelze wurde mit kaltem Wasser mehrmals ausgezogen. Die vereinigten Auszüge, die sauer reagierten, zeigten eine schwach rötliche Färbung. Durch Übersättigen mit Ammoniak fiel daraus eine schwer lösliche Base, zunächst als milchige Trübung, die sich nach kurzem Schütteln als weißer Niederschlag abschied, heraus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kalk getrocknet. Die Base schmolz bei  $113\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt kaum um ein halbes Grad. Das Gewicht der erhaltenen Base betrug 0.15 g, also nahezu 10% der theoretisch berechneten Menge, wenn man die Gleichung A dem Vorgange zugrunde legt. Daß die Reaktion aber nicht ausschließlich nach dieser Gleichung vor sich geht, zeigt das Vorhandensein des Monobenzamids und des Benzanilids.

Wurde der vom kalten Wasser nicht gelöste Teil mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und die Auszüge wieder mit Ammoniak versetzt, so entstand kein Niederschlag. Es konnte somit bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dibenzamid Diphenylbenzenylamidin, das Bernthsen<sup>1</sup> aus salzsaurem Anilin und Benzonitril neben Monophenylbenzenylamidin erhalten hatte, nicht nachgewiesen werden.

Der Rückstand, der im Wasser nicht löslich war, bestand aus Monobenzamid und Benzanilid. Diese beiden Verbindungen wurden durch verdünnten Alkohol getrennt, in dem Benzamid, nicht aber Benzanilid löslich ist. Das Benzamid wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei  $127^{\circ}$ .

Das im verdünnten Alkohol unlösliche Benzanilid wurde in heißem 96prozentigem Alkohol gelöst und krystallisierte daraus in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $161^{\circ}$ . Um die Identität des Benzanilids zu beweisen, wurde es mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und hierauf sowohl Benzoessäure durch ihre Schwerlöslichkeit und den Schmelzpunkt als auch Anilin nachgewiesen.

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 184, p. 352 (1877).



Um die Ausbeute an Base zu erhöhen, wurden verschiedene Änderungen vorgenommen:

### 1. bezüglich der Schmelzdauer.

Läßt man die Mengen von Dibenzamid und salzsaurem Anilin gleich und ändert unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur die Zeit der Schmelzdauer, so erhält man folgende Ergebnisse:

Schmilzt man nur eine halbe Stunde lang, so erhält man aus 2 g Dibenzamid und 1.2 g salzsaurem Anilin nur 0.055 g Benzenylphenylamidin. In der wässrigen Lösung, aus der die Base mit Ammoniak gefällt wurde, konnte noch freies Anilin nachgewiesen werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde zu diesem Zwecke mit Äther ausgeschüttelt, der Äther dann abdestilliert und freies Anilin erhalten, erkennbar durch seinen Geruch und dadurch, daß es mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz und mit Kaliumbichromat eine schwarzviolette Färbung gibt.

Erhöht man die Schmelzdauer auf 3 Stunden und läßt die Temperatur bei 145° und die Reaktionsmengen gleich, so erhält man 0.15 g Base, also ungefähr gleichviel, als wenn man eine Stunde erhitzt.

### 2. bezüglich der Temperatur.

Nun wurde die Temperatur, bei der die Schmelze vorgenommen wurde, abgeändert. Da Dibenzamid und salzsaures Anilin in molekularen Mengen gemischt, bei ungefähr 137° schmelzen, und die Reaktion erst, wenn eine homogene Schmelze entstanden ist, vor sich geht, so wurde die Temperatur erhöht.

Erhitzt man 2 g Dibenzamid mit 1.2 g salzsaurem Anilin eine Stunde lang auf 160°, so erhöht sich die Ausbeute der Base auf 0.26 g.

Läßt man molekulare Mengen von Dibenzamid (2 g) und salzsaurem Anilin 2 Stunden bei 160° aufeinander einwirken, so ergeben sich 0.254 g Base. Erhöht man die Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen auf 180°, so erhält man 0.25 g Base.

In der, wie beim eben angegebenen Versuch auf 180° erhitzten Schmelze bemerkt man einen schwachen Geruch nach Benzonitril. Durch die Bildung von Benzonitril lag die Vermutung nahe, es gehe die Reaktion so vor sich, daß aus dem Dibenzamid zunächst Benzonitril und erst aus diesem Benzenylphenylamidin entstehen könnte. Um die Verhältnisse in dieser Beziehung klarzulegen, wurden 2 g Benzonitril mit 2 g salzsaurem Anilin bei einer Temperatur von 180° eine Stunde lang erhitzt und daraus 0.9 g Benzenylphenylamidin erhalten. Läßt man aber Benzonitril und salzsaures Anilin bei 140°, einer Temperatur, bei der durch Einwirkung von Dibenzamid und salzsaurem Anilin die Base bereits erhalten wurde, aufeinander einwirken, so schmilzt das Gemisch nicht und man erhält keine Base. Durch diesen letzten Versuch ist nachgewiesen, daß die Synthese des Benzenylamidins aus Dibenzamid nicht auf der primären Bildung von Benzonitril beruht.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Dibenzamid auf freies Anilin unter Einleiten von HCl-Gas untersucht. In einem Kolben wurden 2 g Dibenzamid und 1.66 g Anilin auf dem Xylolbad bei 137° unter Einleiten von HCl eine Stunde lang erhitzt. Beim Ausschütteln mit Äther konnte in diesem keine Benzoesäure nachgewiesen werden. In der wässrigen Lösung fiel mit Ammoniak ein geringer Niederschlag. Er war flockig und hatte ein anderes Aussehen als die Base der vorher angegebenen Versuche. Der Schmelzpunkt lag bei 142 bis 143°. Doch war eine nur so geringe Menge vorhanden, daß eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

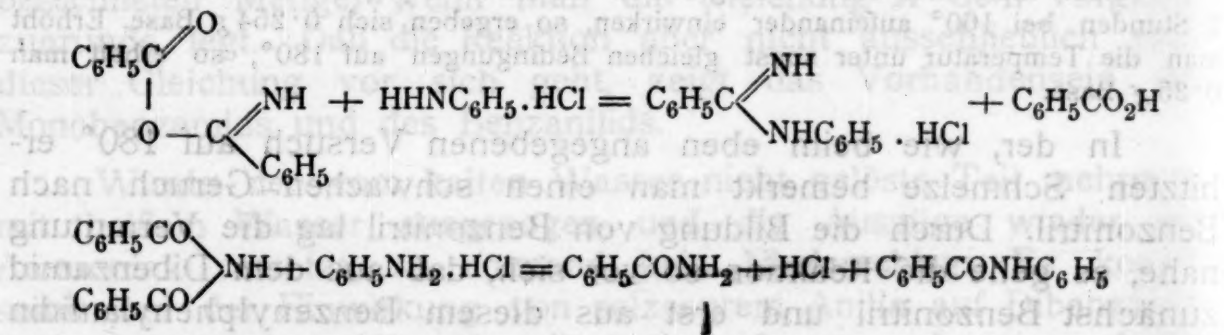
Um eine bessere Einsicht in die Vorgänge, die sich bei der Einwirkung von Dibenzamid auf salzsaures Anilin ergeben, zu gewinnen, wurden noch folgende Nebenversuche vorgenommen:

1. 0.4 g Benzoesäure wurden mit 0.4 g salzsaurem Anilin auf 140° eine halbe Stunde lang erhitzt. Dann wurde die Schmelze mit Äther ausgezogen und in der ätherischen Lösung Benzoesäure nachgewiesen. Der in Äther unlösliche Rest wurde in Wasser gelöst. Mit Ammoniak fiel kein Niederschlag heraus. Dieser Versuch weist darauf hin, daß die bei obiger Annahme A entstehende Benzoesäure sich mit Anilin nicht zu Benzanilid verbindet, sondern daß die überwiegende Bildung von Benzanilid auf die tautomere Form I zurückzuführen ist.

2. 2 Mol Monobenzamid (1 g) wurden mit 1 Mol salzsaurem Anilin (0.6 g) eine Stunde lang auf 140° erhitzt. Das Gemisch schmolz bei 112°. Es entwichen weder HCl- noch NH<sub>3</sub>-Dämpfe. Das Monobenzamid wurde durch Kochen mit Benzol entfernt. Der Rest, der sich in Benzol nicht löste, wurde mit Wasser versetzt. Es ging alles in Lösung. Durch Ammoniak fiel kein Phenylbenzenylamidin. Die beiden Substanzen hatten also nicht aufeinander eingewirkt. Daraus kann man schließen, daß Monobenzamid, das bei der Aufarbeitung der Schmelze nachgewiesen wurde, nicht zur Bildung der Amidinbase beiträgt.

3. Monobenzamid und Benzanilid wurden in molekularen Verhältnissen gemischt und auf dem Xylolbad bei 137° unter Einleiten von HCl-Gas eine Stunde lang erhitzt. Bei 134° entstand ein homogenes Gemisch beider Substanzen. Im Ätherauszug der Schmelze konnte keine Benzoesäure nachgewiesen werden. Auch mit Ammoniak gab die wässrige Lösung der Schmelze keinen Niederschlag. Es hatte sich also kein Benzenylphenylamidin gebildet.

Diese Ergebnisse meiner Untersuchungen deuten auf folgenden Verlauf der Reaktion:



Benzenylphenylamidin aus Dibenzamid und salzsaurem Anilin schmilzt bei 113<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° uncorr. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Schmelzpunkt nur um einige Zehntel Grade geändert.

Bernthsen,<sup>1</sup> der die Base zuerst dargestellt hat, gibt als Schmelzpunkt 111 bis 112° an. Lossen,<sup>2</sup> der Benzenylphenylamidin aus Anilin und salzsaurem Imidoäther darstellte, gibt 112° an. Walther,<sup>3</sup> der zuerst die Einwirkung von Natrium auf Benzotrifluorid und Anilin untersuchte, fand 114°, während Lottermoser,<sup>4</sup> der im gleichen Laboratorium die Untersuchungen Walthers fortsetzte, als Schmelzpunkt 112° angibt. Von Pechmann<sup>5</sup> endlich, der die bequemste Darstellungsmethode aus Benzanilid, PCl<sub>5</sub> und Ammoniak fand, wird der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Base zu 112° angegeben.

<sup>1</sup> Liebigs Ann., 184, p. 351 (1877).

<sup>2</sup> Liebigs Ann., 265, p. 138 (1891).

<sup>3</sup> Journal f. prakt. Chem., 50, p. 92 (1894).

<sup>4</sup> Journal f. prakt. Chem., 54, p. 115 (1896).

<sup>5</sup> Ber., 30, p. 1782 (1897).



wirkung  
n noch

0° eine  
gen und  
lösliche  
Dieser  
oesäure  
liegende

Anilin  
2°. Es  
Kochen  
Wasser  
nzenyl-  
s kann  
nach-

nissen  
Stunde  
n. Im  
Auch  
g. Es

uf der

### Salzsaures Benzenylphenylamidin.

Benzenylphenylamidin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und im Vakuum eingedunstet. Es entstand eine sirupähnliche dicke Flüssigkeit, die durch Reiben mit einem Glasstab zu Krystallen erstarrte. Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei  $221^{\circ}$  unkor. Kobbert<sup>2</sup> gibt für dieses Salz als Schmelzpunkt  $224^{\circ}$  an.

0.3047 g Substanz gaben 0.190 g AgCl.

Ber. für  $C_{13}H_{19}N_2HCl$ : Cl 15.20%; gef. Cl 15.40%.

Das Platinsalz der Base krystallisierte aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Base nach Zugabe von Platinchloridlösung allmählich in Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

0.1350 g Platinsalz gaben 0.033 g Platin.

Ber. für  $(C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2$  Pt  $Cl_4$ : Pt 24.34%;

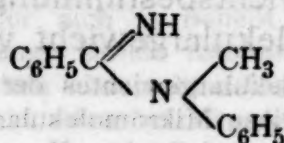
Wenn auch bei der Darstellung des Benzenylphenylamidins aus Dibenzamid und salzsaurem Anilin Benzanilid das Hauptprodukt ist und Amidin unter den günstigsten Verhältnissen, wie vorhin

<sup>2</sup> Liebigs Ann., 265, 139 (1891).

erwähnt, mit ungefähr nur 15% der berechneten Ausbeute entsteht, so ist bei diesem Verfahren der Vorteil, daß die Base in viel kürzerer Zeit als nach allen früheren Verfahren gewonnen wird und daß sie von vornherein weiß ausfällt und den richtigen Schmelzpunkt zeigt, während die früheren Darstellungsmethoden erst nach Umkrystallisieren eine reine Base lieferten.

### b) Einwirkung von Methylanilin auf Dibenzamid.

Pechmann<sup>1</sup> erhielt aus Benzenylphenylamidin durch Stehenlassen mit Jodmethyl Benzenylmethylphenylamidin



vom Schmelzpunkt 85°.

Ich versuchte nun diese Base durch direkte Einwirkung von Methylanilin auf Dibenzamid darzustellen. Wieder erhitze ich molekulare Mengen von Dibenzamid und salzsaurem Methylanilin eine Stunde lang auf 140 bis 150°. Dann wurde die Schmelze mit Wasser versetzt und die wässrige saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um etwa in Lösung gegangenes Monobenzamid zu entfernen. Nach dem Abscheiden der ätherischen Lösung wurde die saure Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und durch Wasserdampfdestillation das unveränderte Methylanilin entfernt. Die zurückgebliebene alkalische Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein geringer Rückstand, der sich in Salzsäure nicht vollständig löste. Die Lösung gab aber mit Ammoniak nur eine unbedeutende Trübung, die vielleicht von der zu erwartenden Base herrühren konnte, aber nicht zu identifizieren war, so daß trotz mehrfach wiederholter Versuche die Darstellung von Benzenylphenylmethylamidin auf diesem Wege nicht gelang.

### c) Synthese von Diphenylbenzenylamidin aus Dibenzamid und Diphenylamin.

Bernthsen<sup>2</sup> erhielt bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzonitril neben Monophenylbenzenylamidin auch eine zweite Base, das Diphenylbenzenylamidin. Ihr salzsaures Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich und konnte erst durch mehrmaliges Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser der Schmelze entzogen werden. Der Schmelzpunkt dieser Diphenylbase liegt bei 144°.

Die Darstellung des isomeren Diphenylamidins gelang Bernthsen<sup>3</sup> durch die Einwirkung von salzsaurem Diphenylamin auf Benzonitril. Er erhitze ein Gemisch von äquivalenten Mengen Benzonitril und salzsaurem Diphenylamin im zugeschmolzenen Rohre 5 bis 6 Tage lang auf 180 bis 190°. Bernthsen<sup>3</sup> untersuchte diese von ihm als Benzenylisodiphenylamidin bezeichnete Base vom Schmelzpunkt 111 bis 112° eingehend und stellte auf

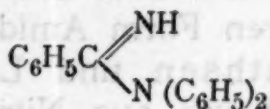
<sup>1</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges., 30, 1782 (1897).

<sup>2</sup> Liebigs Ann., 184, 352 (1877).

<sup>3</sup> Liebigs Ann., 192, 4 (1878).



Grund der Einwirkung von angesäuertem Wasser unter Druck bei 180° auf sie fest, daß die Base beide Phenylgruppen an nur einem N Atom gebunden hat und daher die Strukturformel



besitzt.

Das Gelingen der Synthese des Monophenylbenzenylamidins aus Dibenzamid und Anilin legte die Vermutung nahe, daß auch die Synthese des Isodiphenylbenzenylamidins aus Dibenzamid und Diphenylamin möglich sei. Wenn auch beim früher erwähnten Versuch mit Methylanilin eine methylierte Benzenylamidinbase nicht erhalten werden konnte, so hielt ich doch die Darstellung der Isodiphenylbase auf diesem Wege für möglich, weil Diphenylamin als schwächere Base nicht sofort, wie das stärker basische Methylanilin, das Dibenzamid durch Bildung einer Benzoylverbindung der beabsichtigten Reaktion entzieht.

Wie früher ließ ich salzsaures Diphenylamin (3.6 g) auf Dibenzamid (4 g) einwirken. Das Gemisch wurde 1½ Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Schmelzen entwichen reichlich Dämpfe von Chlorwasserstoff. Die Schmelze, die eine intensive Grünfärbung zeigte, wurde noch heiß in Wasser gegossen, in dem sich das salzsaure Salz der Diphenylbase auflösen sollte. Bernthsen erhielt bei der Fällung mit Ammoniak eine braune, gummiartige Masse, die erst durch wiederholtes Umkrystallisieren in reinem Zustand erhalten werden konnte. Ich aber bekam bei der Darstellung der Diphenylbase aus Dibenzamid beim Versetzen mit Ammoniak eine weiße Emulsion, die durch Schütteln einen flockigen weißen Niederschlag gab. Dieser war anfangs rein weiß, erst an der Luft und selbst im Vakuumexsikkator färbte er sich oberflächlich gelb. Da die saure Lösung der Base eine auffällige gelbe Färbung besaß, so wäre es möglich, daß die Salze der Base gelb gefärbt sind, während die Base selbst farblos ist. Das Gelbwerden der Base an der Luft ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, daß die Base mit der Kohlensäure der Luft oberflächlich ein Salz bildet. Schon Bernthsen bemerkt, daß Diphenylbenzenylamidin eine starke Base ist, die, wie ich zur Bestätigung fand, in verdünntem Alkohol Lackmuspapier blau färbt und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Der Schmelzpunkt der rohen Base lag bei 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhöhte er sich auf 112°.

Die Analyse der Substanz ergab nach Pregl:

7.676 mg Substanz gaben 23.62 mg CO<sub>2</sub> und 4.26 mg H<sub>2</sub>O.

6.585 mg " " 0.625 cm<sup>3</sup> N bei 16° C und 713 mm Druck.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: C 83.80%, H 5.88%, N 10.32%;

gef. C 83.90%, H 6.23%, N 10.50%.

Der Rückblick auf die gefundenen Resultate läßt erkennen, daß Dibenzamid ebenso wie Diacetamid zunächst auf aromatische Amine vorwiegend unter Bildung von Benzoyl-, beziehungsweise Acetylprodukten einwirkt, daß aber nebenher wahrscheinlich durch die Wirkung der tautomeren Form Amidine entstehen. Wenn auch diese Amidine von Bernthsen und Lottermoser in mehreren Fällen mit besserer Ausbeute aus Nitrilen und Aminen erhalten wurden, so scheint doch die Bildung der Amidine aus den Diacylamiden eine davon unabhängige Reaktion zu sein, die nicht auf die vorübergehende Bildung von Nitrilen zurückzuführen ist. Es wäre sonst unbegreiflich, warum bei den Diacylamiden die Reaktion schon bei niedrigerer Temperatur einsetzt und sofort zu reineren Produkten führt als bei den Nitrilen. Außerdem wäre es unerklärlich, warum bei den Diacylamiden die Reaktion unter der Einwirkung von Natrium nach dem Verfahren von Lottermoser nicht zustande kommt.

Wie früher bei ich salzsaures Diphenylamin (3.6 g) mit Natrium (4 g) einwirkte. Das Gemisch wurde 11 Stunden lang auf 180 bis 190° erhitzt. Beim Schmelzen entwickelten sich reichliche Mengen von Chlorwasserstoff. Die Schmelze, die eine intensive Gelbfärbung zeigte, wurde nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, in dem sich das salzsaure Salz der Diphenylbase auflösen sollte. Bernthsen erhielt bei der Fällung mit Ammoniak eine braune, grünlichgelbe Masse, die erst durch wiederholtes Umkrystallisieren in reinem Zustand erhalten werden konnte. Ich aber bekam bei der Darstellung der Diphenylbase aus Dibenzamid beim Versetzen mit Ammoniakmengenweißen Kristallen, die durch Schmelzen in Wasser löslich wurden. Die Kristalle schmelzen bei 100° zu einer weißlichen Flüssigkeit, die an der Luft und selbst im Vakuumexsikkator färbte er sich oberflächlich gelb. Da die saure Lösung der Base eine schmutzige gelbe Färbung besitzt, so wäre es möglich, daß die Salze der Base gelb gefärbt sind, während die Base selbst farblos ist. Das Gelbwerden der Base an der Luft ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, daß die Base mit der Kohlenstaube der Luft oberflächlich ein Salz bildet. Schon Bernthsen bemerkt, daß Diphenylamin eine starke Base sei, die, wie ich zur Bestätigung fand, in verdünntem Alkohol 1:100000 färbt. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmelzt die Base bei 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmelzt sie bei 113°. Die Analyse der Substanz ergab:

7.076 mg Substanz geben 22.02 mg CO<sub>2</sub> und 4.26 mg H<sub>2</sub>O.  
 0.0238 mm N bei 10° C und 713 mm Druck, gelb.  
 Ber für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>: C 83.80%, H 5.86%, N 10.34%, gelblich.  
 Gel C 83.90%, H 5.23%, N 10.50%, gelblich.